

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 229, Heft 1

6. Oktober 1936

Über die Einwirkung von atomarem Wasserstoff auf anorganische Verbindungen

Von H. KROEPELIN und E. VOGEL

Mit einer Figur im Text

Bereits von verschiedenen Seiten sind anorganische Verbindungen der Einwirkung des atomaren Wasserstoffes ausgesetzt worden. Als erster hat K. F. BONHOEFFER¹⁾ eine ganze Reihe von Salzen, Oxyden und Sulfiden vorwiegend der Schwermetalle untersucht. Wir haben unsere Versuche auf eine größere Zahl von Stoffen ausgedehnt und haben namentlich an einigen Alkalisalzen Unerwartetes beobachtet.

Unsere Versuchsanordnung lehnte sich an die von BONHOEFFER benutzte an (Fig. 1). Der Wasserstoff wurde durch Glimmentladung

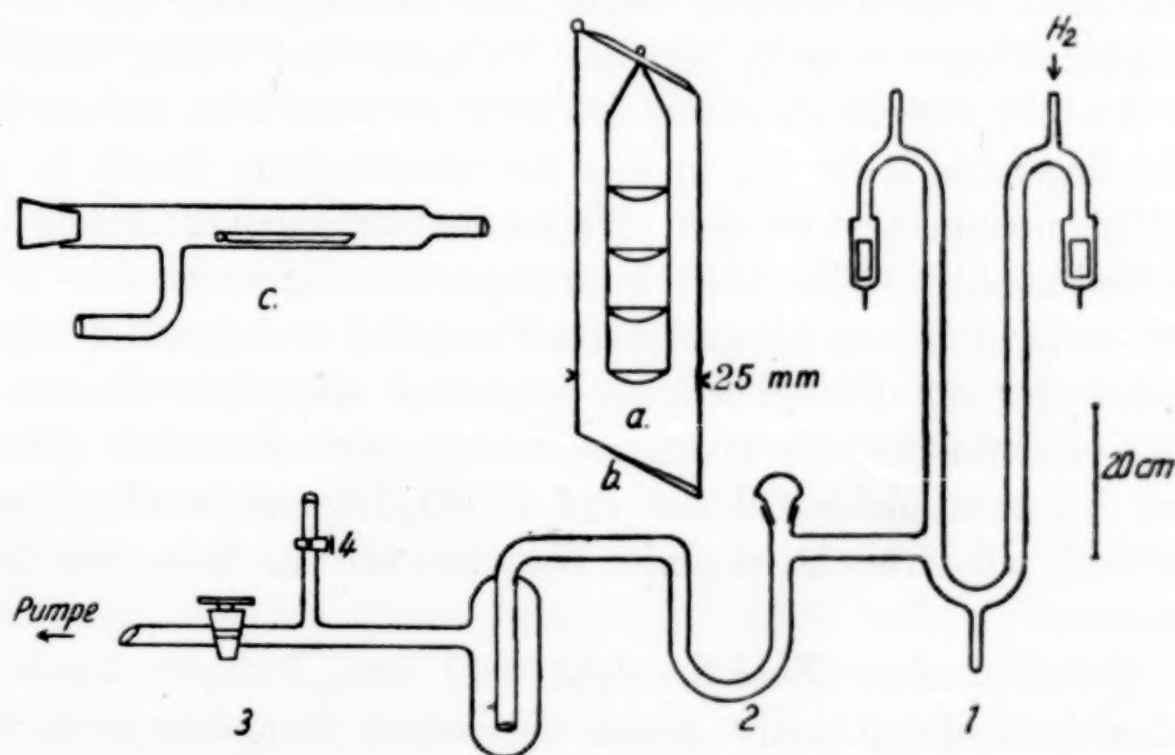


Fig. 1. 1 = Entladungsrohr; 2 = Reaktionsrohr; 3 = Hauptabsperrhahn; 4 = Hilfsahh; a = Präparatträger im Einhängerohr b, Durchmesser 25 mm; c = Reaktionsrohr, gerade Form

in einem Wood'schen²⁾ Entladungsrohr zerlegt. Das Rohr war etwa 120 cm lang und hatte die von HARTECK und KOPSCH³⁾ angegebene

¹⁾ K. F. BONHOEFFER, Z. phys. Chem. 113 (1924), 199.

²⁾ R. W. WOOD, Proc. Roy. Soc. A. 97 (1920), 455.

³⁾ P. HARTECK u. U. KOPSCH, Z. phys. Chem. B. 12 (1931), 327.

Form (I). Es war zur Erhöhung der Ausbeute innen mit einer nicht katalysierenden Schicht ausgekleidet, über deren Herstellung wir in einer folgenden Arbeit berichten werden. Betriebsbedingungen: Druck etwa 0,5 mm Hg; Durchsatz 0,5 Liter/h (760 mm); 100 mAmp. Stromstärke bei etwa 4000 V, 50 Per. Der Wasserstoff wurde elektrolitisch entwickelt und über CaCl_2 und P_2O_5 getrocknet. Wenn vollständiger Sauerstoffausschluß notwendig war, wurde das Gas vor der Trocknung noch über einen glühenden Platinkontakt geleitet.

Die Reaktionen wurden in einem U-Rohr (2) beobachtet, dessen einer Schenkel durch einen Schliff von oben zugänglich war (Fig. 1). Auf kleinen Glasschälchen wurden die zu untersuchenden Stoffe in dies Rohr eingehängt. 4—6 solcher Schälchen (a) waren untereinander an dünne Glasstäbe angeschmolzen.

Da sehr leicht etwas Substanz von den Schälchen an die Wand des U-Rohrs stäubt und dort einen großen Teil der H-Atome katalytisch zerstört, wurde in das U-Rohr ein zweites, passendes Glasrohr eingehängt (b), das nach jedem Versuch leicht ausgewechselt werden konnte. Abgesehen von den Fällen, in denen Feuchtigkeit ausgeschlossen werden mußte, wurde das Einhängerohr mit 25%iger Phosphorsäure benetzt¹⁾, die die Katalyse fast völlig unterband.

Als sehr vorteilhaft erwies sich auch ein etwa 3 cm weites, waagrecht liegendes Rohr (c), in das die untersuchten Stoffe in einem Schiffchen eingeführt wurden. Wegen des geringeren Strömungswiderstandes konnten höhere Strömungsgeschwindigkeiten des Wasserstoffs erzielt werden. Als geeigneter Verschuß erwies sich ein Gummistopfen, der mit Phosphorsäure befeuchtet war. Der Gummi blieb völlig unverändert; die H-Atome diffundierten also nicht durch die etwa $\frac{1}{10}$ mm dicke Schicht der H_3PO_4 -Lösung, sondern wurden praktisch alle reflektiert, wie WARTENBERG u. SCHULTZE¹⁾ s. Z. angaben.

Zwischen dem Reaktionsrohr und den Pumpen lagen noch 2 Ausfriertaschen, hinter diesen ein weiter Hauptabsperrhahn (3). Dann folgte eine dreistufige Diffusionspumpe aus Glas, ein Vorvakuum von 5 Litern, eine Hg-Dampfstrahlpumpe und ein Wasserstrahlvakuum.

Zum Auswechseln der Präparate wurde der Haupthahn geschlossen, die Apparatur mit Wasserstoff von Atmosphärendruck gefüllt und unter einem langsamen Gasstrom das Reaktionsrohr geöffnet. So drang nur wenig Luft ein. Darauf wurde durch einen

¹⁾ H. v. WARTENBERG u. G. SCHULTZE, Z. phys. Chem. B. 6 (1929), 261.

besonderen kleinen Hahn (4) erst mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert und darauf die Verbindung mit den Pumpen hergestellt; auf diese Weise dauerte das Auswechseln der Präparate vom Ausschalten der Entladung bis zum Wiedereinschalten kaum 10 Minuten.

Um einen Anhalt über die Wasserstoffatomkonzentration zu haben, wurde Ölsäure in den Schälchen hydriert und der Umsatz durch Bestimmung der Jodzahl gemessen. Es ergab sich, daß 14% des durchgeleiteten Wasserstoffs mit der Ölsäure reagierten. Dem entsprechen 1,3 cm³/min zerlegter H₂. Diese geringe Leistung der Apparatur war durch die kleinen Pumpen bedingt. Für die hier mitgeteilten Versuche waren aber kleine H-Konzentrationen durchaus nicht von Nachteil. Neben der eigentlichen Reaktion, die mit positiver Wärmetönung verläuft, geht stets noch eine Rekombination der H-Atome einher, die durch die Oberfläche der behandelten Stoffe selbst, sowie der entstehenden Reaktionsprodukte zuweilen sehr stark katalysiert wird. Bei höheren H-Konzentrationen kommen so die behandelten Stoffe zum Glühen¹⁾. Es lag aber in der Absicht dieser Arbeit, die Verhältnisse möglichst in der Nähe der Zimmertemperatur zu untersuchen. Aus den genannten Gründen konnten aber Temperaturerhöhungen nicht immer vermieden werden. Wenn bei diesen Versuchen eine starke Erwärmung eintrat, ist es besonders vermerkt.

II.

Ob eine Reaktion eintritt und wie weit eine feste Substanz durchreagiert, hängt von verschiedenen Umständen ab. Einmal ist zum Eintritt der Reaktion im allgemeinen eine Aktivierungswärme notwendig, wie es aus den Versuchen von PIETSCH²⁾ über die Bildung von Metallhydriden mit atomarem Wasserstoff sehr deutlich hervorgeht. So reagieren bei höheren Temperaturen auch manche Verbindungen, die bei Zimmertemperatur noch keine Veränderungen erleiden, z. B. CrCl₃ und Cr₂O₃. Schon BONHOEFFER³⁾ beobachtete, daß beim Erhitzen mit der Flamme selbst die Natriumionen des Glases zu freiem Metall reduziert werden.

Ferner ist es notwendig, daß die Reaktion bis in eine gewisse Tiefe des festen Stoffes fortschreitet, wenn eine eingetretene Reaktion beobachtbar sein soll. Dazu müssen die H-Atome durch die Schicht des Reaktionsproduktes diffundieren können. Da ihr Diffusions-

¹⁾ R. W. WOOD, Proc. Roy. Soc. London Ser. A 102 (1922), 1.

²⁾ E. PIETSCH, Z. Elektrochem. 39 (1933), 577.

³⁾ K. F. BONHOEFFER, Z. phys. Chem. 116 (1925), 391.

vermögen durch Membranen sehr gering ist (vgl. weiter unten), muß also bei der Reaktion eine lockere Schicht entstehen. Ferner darf das Reaktionsprodukt kein allzu guter Katalysator für die Rekombination sein, der alle H-Atome abfängt, wie es z. B. metallisches Nickel tut. Nickelsalze lassen sich deshalb nur oberflächlich reduzieren (BONHOEFFER).

Außerdem dürfte für das Fortschreiten der Reaktion oft ein Platzwechsel der Ionen im Kristallgitter des Salzes notwendig sein, der ebenfalls eine gewisse Aktivierungsenergie erfordert. Diese hängt ab vom Gittertyp und der Wertigkeit sowie von den Radien des Kations und Anions. Bereits BONHOEFFER beobachtete eine Abhängigkeit der Reduzierbarkeit vom Anion. Um die anfängliche Aktivierungsenergie zu verringern, wurden bei unseren Versuchen in der Regel die Salze fein zerrieben, in der Annahme, daß an den dadurch erzeugten Störungen des Kristallgitters die Reaktion leichter einsetzen würde. Besonders stark vermindert dürfte die Aktivierungsenergie in zusammenbrechenden Gittern sein. So reagierte zerriebenes CrCl_3 unterhalb Glühtemperaturen überhaupt nicht. Das Hydrat $\text{CrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ hingegen wird entwässert und dann zu freiem Chrom reduziert.

III.

Da es vorerst in unserer Absicht lag, einen allgemeinen Überblick zu gewinnen, wählten wir solche Stoffe für die Reaktionen aus, die leicht nachweisbare Veränderungen erleiden mußten. In einigen Fällen vermochten wir auch Zwischenprodukte der Reaktion zu fassen und dadurch den Reaktionsmechanismus teilweise aufzuklären. Alle Reaktionsprodukte wurden unter dem Mikroskop untersucht, bevor sie analysiert wurden. Teilweise wurden die Analysen ebenfalls unter dem Mikroskop ausgeführt, besonders wenn nur ein geringer Umsatz vermutet wurde.

Bei den Schwermetallen findet man im allgemeinen das erwartete Verhalten. Die Edelmetalle sind sehr leicht reduzierbar, wie es bereits von anderen festgestellt und von uns bestätigt wurde.

Beim Kupfer, das ebenfalls zu den leicht reduzierbaren Metallen gehört, findet man einen Unterschied zwischen Chlorid und Sulfat: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird nur oberflächlich reduziert, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ reagiert durch und gibt Metallpulver. Wir hatten vermutet, daß das Chlorid leichter reduziert werden würde, da HCl flüchtiger als H_2SO_4 ist; jedoch ist dieser Einfluß gegenüber anderen Einflüssen nicht ins Gewicht fallend.

Vom Quecksilber wurden Oxyd und Chlorid des 2-wertigen Metalls schon von BONHOEFFER untersucht. Beide werden sehr leicht reduziert. Das Oxyd bleibt äußerlich unverändert, da das entstehende Quecksilber sofort abdestilliert. — Die Kristalle des Chlorids bedecken sich mit kleinen glänzenden Metallkugeln, die sehr leicht zusammenfließen.

Sulfid wird ebenfalls zu Metall reduziert, das abdestilliert. Beim Einschalten der Entladung leuchtet die ganze Oberfläche grün auf; nach einigen Minuten leuchten nur noch einzelne Körnchen. — Es entstehen bei der Reduktion auf dem HgS farblose Kriställchen, die noch nicht näher untersucht sind.

Sulfat: Reduktion unter starker Erwärmung. Einige Kriställchen sind von einem feuchten Hof umgeben. Es entsteht erst Hg_2SO_4 , darauf Hg. Diese Beobachtung veranlaßte uns, bei der Reduktion des Quecksilber-1-sulfats besonders auf das Entstehen von H_2SO_4 zu achten. Die Reaktion verläuft hier schneller und unter viel geringerer Erwärmung als beim 2-wertigen Metall. Das entstandene Quecksilber und die wirklich entstandene Schwefelsäure wurden quantitativ bestimmt. Es wurden gefunden z. B.: 235 mg Hg und 51 mg SO_4'' . Berechnet: 56 mg SO_4'' . Es fehlen 10% des SO_4'' , die als H_2SO_4 weggedampft sind. Die Reaktion ist also:



Blei: Oxyd und Chlorid geben Metall, wie BONHOEFFER und DORSCH und KALLMANN¹⁾ beschreiben.

Mennige gibt ebenfalls, wie auch das Dioxyd, graues Metall. Unter dem Mikroskop sieht man im Reaktionsprodukt der Mennige einzelne Metallkugeln: die Temperatur ist also an einzelnen Stellen auf den Schmelzpunkt des Bleies gestiegen. Das Dioxyd gibt gesinteres Metall, das den weiteren Fortgang der Reaktion hindert. Schmelzerscheinungen konnten nicht wahrgenommen werden.

Sulfat reagiert sehr langsam. Es bilden sich rundliche, gesinterte Metallkörnchen.

Chromat wird rasch reduziert und erhitzt sich stark. Es entsteht schwammiges Metall, in dem grünes Cr_2O_3 eingebettet ist.

Acetat ($3\text{H}_2\text{O}$) reagiert ebenfalls ziemlich rasch. Die klaren Kristalle trüben sich, dann bekommen sie eine metallisch glänzende Oberfläche. Bei längerer Versuchsdauer bekommen sie ein schwammig-schlackiges Aussehen, das durch die Gasentwicklung bei der Zersetzung des Acetations bedingt ist.

¹⁾ K. E. DORSCH u. H. KALLMANN, Naturwiss. 15 (1927), 788.

Antimon: Das Trioxyd wird augenblicklich zu grauem Metall reduziert. Es entsteht im Reaktionsrohr, gegen den Gasstrom vorrückend, ein metallischer Beschlag; der entstehende Antimonwasserstoff diffundiert gegen den Gasstrom und wird durch H-Atome zerstört. Einzelne Metallkörnchen des Reaktionsprodukts überziehen sich an der Luft mit einer feuchten Schicht; es entwickelt sich darauf etwas Gas, und die Körnchen überziehen sich mit einer weißen Schicht. Weitere Untersuchung möchten wir uns vorbehalten.

Brechweinstein zeigt auch nach 1 Stunde nicht das geringste Anzeichen für eine Reaktion.

Wismut: Nitrat ($5\text{H}_2\text{O}$) und Chlorid werden zu Metall reduziert, reagieren aber nicht durch. Das anfangs matte Metall wird bei längerer Versuchsdauer metallisch glänzend. Die bei Reduktion des NO_3 -Ions entstehenden Gase (H_2O , NH_3) lassen das Metall in Blasen entstehen. — Wie beim Antimon bildet sich auch hier ein gegen den Gasstrom vorrückender Metallspiegel im Rohr, aus denselben Gründen. Bi katalysiert die Rekombination mehr als Sb.

Wismutmetall bildet auf den Schälchen und im Rohr einen Metallspiegel.

Zinn: Das Dioxyd wird augenblicklich zu Metall reduziert, das über den Schmelzpunkt erhitzt wird (Kügelchen). Es bildet sich ebenfalls ein Spiegel.

Chlorid wurde als $\text{SnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ untersucht. Die Kristalle überziehen sich anfangs mit einer fettig-schwarz aussehenden Metallschicht. An einzelnen Stellen wachsen lange dünne Haare metallischen Zinns senkrecht zur Oberfläche. Sie dürften dadurch entstehen, daß ein in der Kristalloberfläche günstig liegender Kristallkeim durch das aus der Gasphase durch Zersetzung von SnH_4 entstehende Metall weiterwächst. Bei längerer Versuchsdauer werden die Glasschälchen glänzend verspiegelt; der Metallspiegel haftet aber schlecht.

Chrom: Das Trioxyd reagiert bei niederen Temperaturen überhaupt nicht. Einzelne Körnchen des Cr_2O_3 , die katalysierende Verunreinigungen enthielten, gerieten ins Glühen und wurden zu grauem Metall reduziert.

Wasserfreies Sulfat reagierte gar nicht, wasserfreies Chlorid verhielt sich wie das Trioxyd. Ganz anders aber das Hydrat $\text{CrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: Die Kristalle werden entwässert und das dabei entstehende instabile Kristallgitter wird angegriffen. Es entsteht Metall, das abgetrennt und durch Na_2O_2 -Schmelze identifiziert wurde. Größere Kristalle reagieren nicht durch.

Mangan: Das Chlorid ($4\text{H}_2\text{O}$) reagiert nur wenig und färbt sich im Verlauf von 40 Minuten oberflächlich dunkel. Es zeigt eine schöne rötliche Lumineszenz, die nach etwa 30 Minuten aufhört. Auch an der Wand des Rohres zeigt sich ein leuchtender Belag zerstäubten Salzes. Die Menge des Reaktionsproduktes reichte zur Untersuchung nicht aus.

Das Dioxyd kam in der lockeren Form zur Untersuchung, wie es zur Halbmikroverbrennung gebraucht wird. Die Farbe geht im Laufe der Reaktion über grüngrau nach gelblich und grau. Unter dem Mikroskop sieht man eine weiße, körnige Masse, die ganz schwach alkalisch reagiert, durch Wasser nicht verändert wird, mit H_2SO_4 etwas Gas entwickelt und braunes MnO_2 hinterläßt. Sehr verdünnte H_2SO_4 löst große Mengen von Mn^{++} .

Neben dem grünen MnO ist weißes $\text{Mn}(\text{OH})_2$ entstanden. Eine solche Anlagerung von H-Atomen an ein Oxyd beschreiben EBERT und FLASCH¹⁾ beim WO_3 und MoO_3 .

Eisen: Fe_2O_3 wird zu sammetschwarzem, nicht pyrophorem Eisen reduziert. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wird sofort angegriffen, reagiert aber nicht durch. Der auf den FeCl_2 -Kristallen sitzende dunkle Belag entwickelt mit Säuren Gas. Nach BONHOEFFER und nach SMALLWOOD²⁾ wird FeCl_2 nicht angegriffen. Auch FeCl_3 wird nur wenig angegriffen, ebenso von FeSO_4 nur einzelne Körnchen.

Kaliumferrocyanid färbt sich dunkel, zeigt dabei geringe Lumineszenz. Unter dem Mikroskop schwarze blasige Masse, die mit verdünnter H_2SO_4 Gas entwickelt: Fe. Reagiert nicht durch.

Kaliumferricyanid färbt sich sofort dunkel, reagiert aber nur oberflächlich. Die wäßrige Lösung reagiert neutral und läßt sofort TURNBULL's Blau fallen. Die schwarze Farbe ist durch Überlagerung der blauen Oberflächenschicht über das gelbe Salz entstanden. Unter dem Mikroskop mit H_2SO_4 ganz schwache Gasentwicklung; die dunklen Teilchen sind ganz schwach magnetisch: es ist also sehr wenig Eisen entstanden.

Das Einhängerohr wurde bei einem zweiten Versuch mit konz. H_3PO_4 benetzt und nach dem Versuch mit NESSLER's Reagens geprüft. Kräftige Fällung zeigte das entstandene Ammoniak an.

Nickel: Das Oxyd wird nur oberflächlich reduziert, da das entstandene Metall die H-Atome katalytisch vernichtet.

¹⁾ F. EBERT u. H. FLASCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **226** (1936), 65.

²⁾ H. M. SMALLWOOD u. C. UREY, J. Am. chem. Soc. **51** (1930), 3290.

Das Chlorid wird, als $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, erst entwässert und dann oberflächlich reduziert. Andere Autoren¹⁾ fanden keine Reaktion.

Nitrat gibt eine dunkle, grünlich durchsetzte Oberflächenschicht. Das Reaktionsprodukt ist in Wasser nicht klar löslich. Der Rückstand besteht aus einem grünlichen, in NH_3 blau löslichen Anteil: $\text{Ni}(\text{OH})_2$, und aus schwarzen Metallflittern. Mit dem Salz getränktes Kieselgel wird ebenfalls nur außen unter Reduktion dunkelbraun gefärbt; die inneren Teile bleiben unverändert.

Kobalt: Das Chlorid als $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird entwässert und oberflächlich reduziert. Der schwarze Belag gibt mit Säure Gasentwicklung und ist magnetisch: Co-Metall.

Nitrat reagiert durch und gibt blasiges, mattglänzendes Metall.

Kaliumkobaltinitrit reagiert durch. Die entstehende schwarze Masse reagiert befeuchtet stark alkalisch und gibt mit Methanol eine geringe Gasentwicklung. Bei längerem Liegen an der Luft bilden sich in der dunklen Masse weiße Stellen. Mit H_2SO_4 Gasentwicklung. Es ist (vgl. weiter unten) metallisches Kalium und Kobalt entstanden, außerdem wurde NH_3 nachgewiesen.

Zink: Untersucht wurde nur das Sulfid, das oberflächlich reagierte und dabei eine gelbgrüne Lumineszenz zeigte, die aufhörte, sobald sich das Sulfid mit einer braunen Schicht überzogen hatte.

Cadmium: Die Cadmiumverbindungen sind am leichtesten reduzierbar von allen untersuchten Stoffen. Oxyd, Sulfid, Chlorid, Carbonat und Nitrat verhalten sich gleich. Es tritt sofort Reduktion zu Metall ein.

Sehr feuchtes $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde nicht angegriffen. Vielleicht ist das Ausbleiben der Reaktion bei BONHOEFFER's Versuchen so zu erklären.

Nach einiger Zeit nehmen die Cd-Salze ihre alte Farbe wieder an und erscheinen unverändert. Im Rohr zeigt sich, auch gegen den Gasstrom, ein Cd-Spiegel. Auch das Metall selbst gibt einen Spiegel, der fester an Glas haftet als der Zinnspiegel. Schmelzerscheinungen sind an dem Metall nicht zu beobachten. Im Gegensatz zu Sb, Bi und Sn beruht aber die Spiegelbildung hier auf einem Verdampfen des Metalls: erhitzt man Cd in einem evakuierten Rohr aus 240° , so scheidet sich an den kalten Teilen des Rohres ein Spiegel ab. Das Metall dampft von den reduzierten Salzen erst ab, nachdem sie sich genügend erwärmt haben.

¹⁾ H. M. SMALLWOOD u. C. UREY, J. Am. chem. Soc. **51** (1930), 3290.

Sulfat: $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ verhält sich abweichend. Die Kristalle bräunen sich nur oberflächlich; Geruch nach H_2S . Dies ist der einzige Fall, in dem eine Reduktion des SO_4 -Ions beobachtet wurde.

Phosphor: Roter Phosphor gibt die schon von BONHOEFFER beschriebenen Erscheinungen: Bildung eines braunen, gegen den Strom scharf abgegrenzten Beschlages im Rohr und von PH_3 .

Phosphorpentoxyd reagierte wider Erwarten leicht und wurde sofort beim Einschalten der Entladung gelb. Dann bildete sich, wie beim roten Phosphor, ein gelbbrauner Spiegel und PH_3 . Auch der braune Spiegel roch nach Phosphorwasserstoff. Er ist in Wasser unlöslich, in alkoholisch-wässriger KOH löslich und fällt aus AgNO_3 Silber.

Es wurde von GÜNTHER-SCHULTZE beobachtet, daß eine Wasserstoffentladung ein besonders „buntes“ Aussehen zeigt¹⁾, wenn im Entladungsgefäß selbst P_2O_5 zugegen ist. Dieser Effekt wurde auf die nur durch direkten Kontakt mit P_2O_5 erzielbare scharfe Trocknung zurückgeführt. Inzwischen scheint dieser Trocknungseffekt auf andere Weise sichergestellt zu sein²⁾. Wir möchten aber darauf hinweisen, daß in den P_2O_5 -enthaltenden Entladungsgefäßen bestimmt Phosphorwasserstoffe vorhanden sind, und sehen eine Bestätigung dessen darin, daß die Elektroden in diesen Entladungen in sonst schwer erklärbarer Weise chemisch verändert werden.

Schwefel: Wie wiederholten auch die Versuche mit Schwefel³⁾ und beobachteten ebenfalls die Bildung und darauffolgende Zersetzung von H_2S . Wir achteten besonders auf das etwaige Auftreten einer Lumineszenz nach den Beobachtungen an ZnS und HgS . Die erwartete Erscheinung blieb aus.

Uranylacetat und -nitrat werden allmählich zu braunen, nicht einheitlichen Körpern reduziert, die wir noch nicht näher untersucht haben. Ebenso zeigt Thoriumnitrat eine geringe Verfärbung. Aluminiumchlorid lumineszierte, aber reagierte nicht.

Im vorstehenden sind besonders die Reaktionen der Kationen zur Darstellung gebracht worden. Dabei wurde in mehreren Fällen NiCl_2 - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, CdCl_2 - CdSO_4 der bereits in II. erwähnte Einfluß des Anions betrachtet. Eine Untersuchungsreihe an Salzen der Alkalien und Erdalkalien sollte insbesondere das Verhalten der ver-

¹⁾ A. GÜNTHER-SCHULTZE u. Mitarbeiter, Z. Physik 81 (1933), 328; 83 (1933), 152; 88 (1934), 273.

²⁾ H. BECK, Z. Physik 97 (1935), 382.

³⁾ K. F. BONHOEFFER, Z. phys. Chem. 119 (1926), 474.

schiedenen Anionen aufklären. Es wurde bereits die Bildung von Ammoniak aus Nitrat- und Cyan-Ionen erwähnt. So hofften wir, vielleicht noch einige Zwischenstufen der Reduktion zu finden. Ein anderer Grund für die folgenden Versuche war die beobachtete Bildung von metallischem Kalium bei der Reduktion von $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{K}_3$, der wir näher nachgehen mußten.

Wir fanden, daß man auch Alkalisalze zu den freien Metallen reduzieren kann, wenn die Anionen durch Reduktion zerstört werden können.

Kaliumchlorid und -jodid bleiben unverändert. Kaliumsulfat und -bisulfat haben ebenso wie Dinatriumphosphat eine antikatalytische Wirkung und vermögen die Rekombination an Oberflächen weitgehend zu unterdrücken.

Nitrat und Nitrit des Kaliums und Natriums werden zu den freien Metallen reduziert, die an das trockene Einhängerohr sublimieren. (Nach den Alkalihydriden, die sich aus den Metallen leicht mit atomarem Wasserstoff bilden¹⁾, haben wir nicht gesucht.) Beim NaNO_3 beobachteten wir eine helle gelbe Lumineszenz. In den behandelten Nitraten fanden wir NO_2' , aber nur, wenn jede Spur Sauerstoff ausgeschlossen wurde. Auch die Lumineszenz wurde durch Spuren Luft oder Feuchtigkeit vernichtet.

In einem anderen Versuch wurde das Einhängerohr mit H_3PO_4 benetzt; so wurden große Mengen NH_3 abgefangen. Die Bildung von KNH_2 wurde weder in den Schälchen, noch in dem Beschlag im Rohr beobachtet.

Natriumamid und -azid werden leicht zu Metall reduziert. Daneben entsteht NH_3 . Basische reduzierende N-Verbindungen (N_2H_4) wurden nicht gefunden. Das Azid zeigt eine helle gelbe Lumineszenz.

Lithiumnitrat ($3\text{H}_2\text{O}$) bildet nur Spuren NH_3 , die Lösung des Reaktionsprodukts reagiert neutral gegen Lackmus.

Kaliumcyanid und -rhodanid geben ebenfalls Metall. Aus dem Rhodanion entstehen NH_3 , HCN und H_2S (als Berlinerblau bzw. PbS nachgewiesen in der Lösung des Reaktionsproduktes).

Kaliumchlorat färbt sich blau und zeigt dann schwach alkalische Reaktion. Es entsteht Cl' . — Schwache Lumineszenz.

Kaliumperchlorat färbt sich ebenfalls blau bis violett. Beim Stehen an der Luft verschwindet die Farbe. Das Salz zeigt ganz

¹⁾ E. FERELL, TH. G. PEARSON u. P. L. ROBINSON, Journ. chem. Soc. London 1934, H. 7/8; Chem. Zbl. 1934, I, 2103.

schwach alkalische Reaktion, wenn man es auf feuchtes Lackmuspapier legt. Es bildet sich Cl' ; ClO_3' ist nicht nachzuweisen.

Im völlig verdunkelten Zimmer sieht man eine gelbe Lumineszenz auf der Oberfläche des Präparats und auf dem Boden des Glaschälchens. (Vielleicht Spuren Na aus dem Glas?)

Die blaue bzw. violette Farbe der beiden Salze kommt so zustande, daß das sich bildende KCl einen Überschuß K enthält, der dadurch entsteht, daß in dem zusammenbrechenden Kristallgitter ein wenig K-Ion zu Metall reduziert wird. Darauf weist die alkalische Reaktion hin.

Kalium- und Natriumbromat: Das K-Salz reagiert fast gar nicht. Man kann Br' nur in Spuren nachweisen. Das Na-Salz erleidet ebenfalls keine sichtbare Veränderung und reagiert neutral. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung scheidet sich Brom ab, es ist reichlich Br' entstanden. Es entstehen auch hier Spuren von Metall, die an einer gelben Lumineszenz des Präparates und der Rohrwandung erkannt werden. Bei diesen beiden Salzen sieht man sehr schön den Einfluß des Kations auf das Verhalten des Anions.

Natriumselenit färbt sich rotbraun. Die wäßrige Lösung des Reaktionsprodukts reagiert stark alkalisch und enthält rote Teilchen, die sich bei KCN-Zusatz lösen. Im Rohr ein grauer Spiegel, der beim Anfeuchten rot wird und stark alkalische Reaktion zeigt. Es entstehen Na-Metall und Selen.

Ammoniumsulfat bleibt unverändert, Ammoniumnitrat gibt NH_3 , aber keine reduzierenden Substanzen, wie N_2H_4 oder NH_2OH . Na_2S und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wurden nicht angegriffen.

Die Erdalkalisalze zu Metall zu reduzieren war nicht möglich. Die Nitrate von Calcium, Strontium und Barium geben NH_3 , es entsteht auch als Zwischenprodukt Nitrit. Daneben entstehen aber statt der freien Metalle die Oxyde bzw. Hydroxyde. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt vom Calcium zum Barium zu. Nach gleicher Behandlung verbraucht CaNO_3 $0,25 \text{ cm}^3$ n/10-HCl, BaNO_3 hingegen $3,15 \text{ cm}^3$; Strontium schließt sich dem Calcium an.

CaCl_2 reagiert nicht; es leuchtet mit fahl gelbgrünem Licht und phosphoresziert noch einige Sekunden nach Abschalten der Entladung. CaF_2 katalysiert kräftig und zeigt gelbe Lumineszenz, die bei längerer Behandlung aufhört, also auf Verunreinigungen beruht, die allmählich wegdampfen. CaC_2 katalysiert stark und wird äußerlich nicht verändert.

Das Diffusionsvermögen der Wasserstoffatome durch Membranen prüften wir in 2 Versuchen. Einmal ließen wir auf Bromsilberpapier (für photographische Vergrößerungen) längere Zeit atomaren Wasserstoff einwirken. Es war weder eine Schwärzung zu sehen, noch auch war das Papier entwickelbar.

Ferner tränkten wir Cellophan mit einer Lösung des äußerst leicht reduzierbaren $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Die feuchten Folien wurden gar nicht, die trockenen fast gar nicht reduziert.

Trotz des kleinen Durchmessers diffundieren also H-Atome äußerst langsam durch die beiden untersuchten Membranen. Eine bemerkenswerte Rekombination trat an Gelatine und Cellophan nicht ein, wenn die Oberflächen sauber waren.

IV.

Wir hatten uns inzwischen eine Quelle aktiven Wasserstoffs geschaffen, die es uns erlaubte, bei Drucken von 20—30 mm Hg in präparativem Ausmaß zu arbeiten¹⁾. Es ist damit möglich, einen Wasserstoffstrom, der einige Prozente freie Atome enthält, in wäßrige Lösungen einzuleiten. Da der Wasserstoff absolut trocken sein muß, tritt eine starke Verdampfung ein, so daß die Konzentration der Lösungen im Laufe des Versuchs größer wird. Die Verdunstungskälte bringt die Lösungen zum Gefrieren, wenn man sie nicht durch ein Wasserbad von 30 bis 40° erwärmt. Wir untersuchten bisher folgende Lösungen:

Silberniträt wird zu schwarzem, feinpulverigem Silber reduziert. Wir haben diese Reaktion benutzt, um die Konzentration an H-Atomen zu bestimmen.

Quecksilber-2-chlorid wird zuerst zu HgCl , dann zu freiem Metall reduziert.

Kupfer-2-acetat wurde in einer mit Natriumacetat schwach alkalisch gemachten Lösung untersucht. Es entstand rotes Kupferpulver. Die Verhältnisse in saurer Lösung müssen in Hinblick auf die Beobachtung von HABER und ETHIER²⁾, daß H-Atome in ihr oxydierend wirken, nochmals besonders nachgeprüft werden. Wir konnten feststellen, daß Leukomethylenblau auch in stark saurer Lösung nicht dehydriert wird.

¹⁾ H. KROEPÉLIN u. E. VOGEL, Naturwiss. 20 (1932) 821; D.R.P. 607 115.

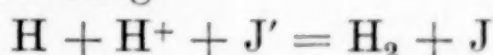
²⁾ F. HABER u. P. ETHIER, Naturwiss. 18 (1930), 266.

Jod, Wasserstoffperoxyd und Methylenblau in neutraler Lösung werden zu Jod-Ion, Wasser bzw. Leukofarbstoff reduziert. Auch Indigo-Schwefelsäure wird zur Leukoverbindung reduziert.

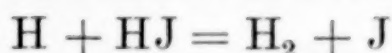
Alkalichromat in saurer Lösung wird zur Cr^{+++} -Stufe reduziert, ebenso Permanganat zu Mn^{++} -Salz. Wenn die Lösung nicht genügend sauer ist, fällt, namentlich in konzentrierteren Lösungen, kolloides MnO_2 aus, das nicht weiter reduziert wird.

Bemerkenswert ist das Verhalten von Kaliumjodid in saurer Lösung. Es findet sich alsbald freies Jod in der Lösung, das durch zugemischte Stärkelösung nachgewiesen wurde. Die Lösung bleibt aber im Verlaufe auch längerer Zeit immer nur schwach gebläut. Es scheint so, als ob ein Gleichgewicht vorliegt. Dies braucht nicht etwa thermodynamischer Natur zu sein. Es kann auch dadurch zustande kommen, daß der Gasstrom ständig Jod und auch die in der sauren Lösung vorhandene Jodwasserstoffsäure entführt.

Es ist auch nicht gesagt, daß es sich hier um die von uns gesuchte oxydierende Wirkung atomaren Wasserstoffs in saurer Lösung handelt, die nach der Gleichung



verlaufen würde. Es ist näherliegend anzunehmen, daß der in der Lösung befindliche Jodwasserstoff nach der bekannten Reaktion



dehydriert wird.

Da der Wasserstoff an einer etwa 3000°K heißen Wolframwendel aktiviert wird, haben wir eine mögliche photochemische Zersetzung des Jodwasserstoffs dadurch ausgeschlossen, daß wir das Gas durch ein geknicktes und außen geschwärztes Rohr in die Lösung leiteten.

Das Verhalten anderer Anionen haben wir noch nicht näher untersucht, mit Ausnahme von Selenit. Dies wird zu rotem Selen reduziert. Inzwischen hat P. HARTECK¹⁾ mit einer anderen Anordnung ebenfalls ähnliche Beobachtungen gemacht. Er bestätigt unsere Beobachtungen, findet aber beim HgCl_2 nur Reduktion zu HgCl , wahrscheinlich weil zu wenig Wasserstoff angewandt wurde.

V.

Zusammenfassung

1. Es wurde die Einwirkung von atomarem Wasserstoff auf feste anorganische Verbindungen untersucht. Wir führen alle in

¹⁾ P. HARTECK, Z. Elektrochem. 42 (1936), 536. (Unsere früheren Mitteilungen sind Herrn HARTECK anscheinend entgangen.)

Betracht gezogenen Stoffe der besseren Übersicht halber in alphabetischer Reihenfolge hier an, nach den Kationen geordnet:

AgCl, **AlCl₃**, **Bi**, **Bi₂O₃**, **BiCl₃**, **Bi(NO₃)₃**, **Ba(NO₃)₂**, **CaCl₂**, **CaF₂**; **Ca(NO₃)₂**, **CaC₂**, **Cd**, **CdO**, **CdS**, **CdCl₂**, **CdCO₃**, **Cd(NO₃)₂·4H₂O**, **CdSO₄·8/3H₂O**, **CoCl₂·6H₂O**, **Co(NO₃)₂·6H₂O**, **Co(NO₂)₆K₃**; **CrCl₃**, **CrCl₃·6H₂O**, **Cr₂(SO₄)₃**, **Cr₂O₃**; **CuCl₂·2H₂O**, **CuSO₄·5H₂O**; **Fe₂O₃**, **FeCl₂**, **FeCl₃**, **FeSO₄**, **Fe(CN)₆K₄**, **Fe(CN)₆K₃**; **HgO**, **HgS**, **HgCl₂**, **HgSO₄**, **Hg₂SO₄**; **KCl**, **KJ**, **KCN**, **KCNS**, **KClO₃**, **KClO₄**, **KBrO₃**, **KNO₂**, **KNO₃**, **K₂SO₄**, **KHSO₄**; **LiNO₃·3H₂O**; **MnO₂**, **MnCl₂**; **NH₄NO₃**, **(NH₄)₂SO₄**; **NaBrO₃**, **NaN₃**, **NaNO₂**, **NaNO₃**, **NaNH₂**, **Na₂S**, **Na₂SO₃**, **Na₂S₂O₃**, **Na₂SeO₃**; **NiCl₂·6H₂O**, **NiNO₃·6H₂O**, **NiO**; **P (rot)**, **P₂O₅**; **PO₄H₃ krist.**; **PbO**, **Pb₃O₄**, **PbO₂**, **PbCl₂**, **PbSO₄**, **PbCrO₄**, **Pb(CH₃COO)₂·3H₂O**; **S**; **Sb₂O₃**, **(SbOC₄H₄O₆K)₂H₂O**; **SnO₂**, **SnCl₂·4H₂O**; **Sr(NO₃)₂**; **Th(NO₃)₄**; **UO₂(CH₃COO)₂**, **UO₂(NO₃)₂**; **ZnS**.

Von diesen 86 Stoffen wurden 66 zum erstenmal untersucht; 8 davon erfordern noch eine eingehendere Bearbeitung.

2. Die Reaktionsfähigkeit der Schwermetall-Ionen entspricht im allgemeinen dem, was man nach ihrem sonstigen chemischen Verhalten erwartet. Da die Ionen sich aber hier im Kristallgitter befinden, ist auch das Anion für die Reaktionsfähigkeit eines Salzes von Bedeutung, ebenso der Lockerungszustand des Kristallgitters (**CrCl₃·6H₂O**).

3. Es ist möglich, die Alkalisalze zu freiem Metall zu reduzieren, wenn das Anion durch den atomaren Wasserstoff zerstört wird, wie Nitrat-, Nitrit-, Cyanid-Ion usw.

4. Die Nitrate der Erdalkalien geben nicht die freien Metalle, sondern die Oxyde bzw. Hydroxyde.

5. Für die von EBERT und FLASCH entdeckte Anlagerung von atomarem Wasserstoff an Oxyde sprechen unsere Beobachtungen am **MnO₂**. — In einigen anderen Fällen konnten Zwischenprodukte der Reaktion gefaßt werden.

6. Beim Quecksilber-1-sulfat konnte die Reaktionsgleichung sicher gestellt werden:



7. Bei einigen Salzen wurden Chemilumineszenzen beobachtet, die teils durch Energieübertragung auf gasförmige Reaktionsprodukte, teils durch Anregung des festen Stoffes hervorgerufen werden.

8. Einige der in Substanz untersuchten Salze wurden in wäßriger Lösung mit einem Wasserstoffstrom behandelt, der einige Prozent

freie Atome enthielt. Ag^+ , Hg^{++} , Cu^{++} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$, MnO_4^- , $\text{Se}_2\text{O}_3^{--}$, J_2 , H_2O_2 , Methylenblau und Indigoschwefelsäure werden reduziert.

Aus saurer KJ-Lösung wird J_2 in Freiheit gesetzt. Dies wird auf die bekannte Dehydrierungsreaktion $\text{HJ} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{J}$ zurückgeführt.

Diese Arbeit wurde von Winter 1932 bis Frühjahr 1935 ausgeführt. Bei einigen Versuchen unterstützte uns Herr Dr. H. PFEIFFER. Aus äußeren Hinderungen zog sich die Veröffentlichung der in Noten¹⁾ und Vorträgen²⁾ bereits mehrfach kurz bekanntgegebenen Ergebnisse bis heute hinaus.

Für die Überlassung der Institutsmittel danken wir Herrn Prof. R. PUMMERER, für Unterstützung durch Apparate und Meßinstrumente den Herren Direktoren der Firmen Siemens-Reiniger A.-G., P. Gossen u. Co., Erlangen, und der TeKaDe, Nürnberg.

¹⁾ Naturwiss. 20 (1932), 821; Z. angew. Chemie 45 (1932), 539.

²⁾ Abschnitt IV: Ber. 10 (1933). Ver. südwestd. Chemiedoz. Frühjahr 1934. Abschnitt III: Ver. südwestd. Chemiedoz. Frühjahr 1935. Chemische Gesellschaft Erlangen, Mai 1935. Türkische Physikal.-Naturwiss.-Ges., März 1936.

Anmerkung bei der Korrektur: CH. S. BAGDASSAGAN u. W. H. SSEMEN-TSCHENKO, Journ. physical. Chem. [russ.] 6 (1935), 1033—36, Chem. Zbl. 1936, I, 3964 haben die Einwirkung von H-Atomen auf einige Sulfide, Oxyde und Halogenide untersucht. Die Originalarbeit war uns leider nicht zugänglich.

Erlangen, *Chemisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1936.

Die Reduktion von Ferrisalzen durch organische Säuren

Von PANNA LAL und P. B. GANGULY¹⁾

Die photochemische Reduktion von Ferrisalzen durch organische Säuren ist vielfach untersucht worden. Zuerst haben sich EDER²⁾, später LEMOINE³⁾ sowie WINTHER und OXHOLT-HOWE⁴⁾ mit dieser Reaktion beschäftigt. Die Kinetik wurde untersucht von BENRATH⁵⁾ und von BOLIN⁶⁾; die Quantenausbeute ist von ALLMAND und YOUNG⁷⁾ sowie von PURKAYASTHA⁸⁾ ermittelt worden. In allen Fällen wurde so verfahren, daß zu einer Ferrichloridlösung die verschiedenen organischen Stoffe zugesetzt wurden. Die untersuchten Systeme sind demnach etwas verschieden von einer wäßrigen Lösung der reinen Ferrisalze. Es schien daher erwünscht zu sein, die fragliche Reaktion in Lösungen der reinen Ferrisalze zu untersuchen. Bei den folgenden Messungen wurden Lösungen von Ferricitrat und Ferritartrat dem Licht ausgesetzt. Es wurden die Reaktionsgeschwindigkeit, der Einfluß gewisser Katalysatoren und der Lichtintensität sowie die Quantenausbeute festgestellt.

Aus einer gewogenen Menge Ferroammoniumsulfat wurde reines Ferrihydroxyd hergestellt; dies schlämmte man in Wasser auf und setzte eine gewogene Menge der organischen Säure zu, worauf man auf ein bestimmtes Volumen verdünnte. Nach wenigen Tagen hatte sich eine klare Lösung gebildet. Die Menge der organischen Säure entsprach dem normalen Ferrisalz⁹⁾. Wenngleich bei Anwendung verschiedener Verhältnisse von Ferrihydroxyd und organischer Säure komplexe Salze unbestimmter Zusammensetzung erhalten werden

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL.

²⁾ J. M. EDER, Wien. Akad. Ber. **82** (1880), 606.

³⁾ G. LEMOINE, Compt. rend. **121** (1895), 817.

⁴⁾ C. WINTHER u. H. OXHOLT-HOWE, Z. wiss. Phot. **14** (1914), 196.

⁵⁾ A. BENRATH, Z. phys. Chem. **74** (1910), 115.

⁶⁾ J. BOLIN, Z. phys. Chem. **87** (1914), 490.

⁷⁾ A. J. ALLMAND u. K. W. YOUNG, Journ. chem. Soc. **1931**, 3079.

⁸⁾ R. M. PURKAYASTHA, Journ. Indian chem. Soc. **9** (1932), 237.

⁹⁾ Vgl. F. BEILSTEIN, Handb. d. org. Chem. III, 508, 565.

können, so bilden sich doch bei Benutzung der angegebenen Mengenverhältnisse immer die normalen Ferrisalze¹⁾.

Die Lösung wurde in einem Quarzgefäß bestrahlt mit dem Licht einer Quecksilberdampflampe, das durch Blende und Quarzlinse ungefähr parallel gemacht war. Das Quarzgefäß war derart aufgestellt, daß seine ganze Fläche gleichförmig beleuchtet war. Das Quarzgefäß (5×5 cm) war mit einem aufgekitteten Fiberdeckel verschlossen. Durch eine Öffnung des Deckels ging ein kapillarer 3-Wegehahn, so daß ein Stickstoffstrom durch das Gefäß hindurchgeleitet werden konnte. Der Stickstoff entwich durch ein anderes im Deckel befestigtes Rohr, nachdem er ein leeres Gefäß und einen Blasenähler passiert hatte. Zur Analyse konnte ein Teil der Lösung ohne Zutritt von Luft aus dem Belichtungstrog entnommen werden, indem man bei geeigneter Stellung des Hahnes vorsichtig durch den Blasenähler hineinblies. Das Gefäß mit der Lösung befand sich in einem anderen Gefäß mit Quarzfenster (6×6 cm), durch welches ein Wasserstrom von konstanter Temperatur hindurchlief. Der Fortschritt der Reaktion wurde durch Titration mit einer Titan(3)-chloridlösung von bekanntem Gehalt verfolgt. In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 1
Ferricitratlösung mit 1,2 g Fe/Liter

Zeit in Stunden (t)	Ver- brauchte cm ³ TiCl ₃ - lösung	x	x/t	Zeit in Stunden (t)	Ver- brauchte cm ³ TiCl ₃ - lösung	x	x/t
0	30,8	0,0		4	23,25	7,55	1,90
1	28,8	2,0	2,0	5	21,8	9,0	1,80
2	26,9	3,9	1,95	7	17,8	13,0	1,85
3	25,1	5,7	1,90				

Tabelle 2
Ferritartratlösung mit 1,0 g Eisen/Liter

0	25,4	0		4	17,15	7,25	1,75
1	23,5	1,9	1,9	5	15,45	8,95	1,70
2	21,7	3,7	1,8	6	13,80	10,60	1,65
3	19,9	5,5	1,8				

In beiden Fällen verläuft die Reaktion angenähert nullmolekular, wenngleich ein kleiner, aber deutlicher Abfall der Werte x/t mit zunehmender Zeit stattfindet.

Eine starke Beschleunigung der Reaktionen tritt ein durch Spuren von Thorium-, Uran-, Kupfer- und Zirkonsalzen. Bei einem

¹⁾ S. U. PICKERING, Journ. chem. Soc. 1913, 1358.

der Versuche wurden 0,005 g Salz/100 cm³ Lösung verwendet. Die zur Titration nach 2stündiger Belichtung erforderlichen Mengen von Titanochlorid sind die folgenden:

Blindversuch	Cu	Zr	Th	U
17,8	10,5	15,6	6,4	8,2

Demnach sind die Thoriumsalze der stärkste Katalysator.

Es wurde auch der Einfluß verschiedener Lichtstärken auf diese Reaktionen untersucht. Lichtquelle war die Quecksilberlampe. Die Lichtstärke wurde durch verschiedene Schlitze von bekanntem Querschnitt verändert. Die Flächen der Öffnungen wurden sorgfältig bestimmt, wobei sich das Verhältnis von 1:1,81 ergab. Die Schlitze waren eingeschnitten in Messingplatten, die in einem Rahmen verschiebbar waren; sie konnten also ausgewechselt werden, ohne daß sonst eine Änderung der Versuchsanordnung erfolgte. Die Beziehungen zwischen Lichtstärke und Reaktionsgeschwindigkeit sind folgende:

Kleiner Schlitz	$x/t = 1,20$	1,15	1,10	1,10
Großer Schlitz	$x/t = 2,05$	2,0	1,8	1,9
Verhältnis. . .	1,7	1,74	1,64	1,73

Hieraus ergibt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Intensität des Lichtes proportional ist.

Es wurde auch die Quantenausbeute der Reaktionen bestimmt, und zwar bei 546 m μ . Zur Energiemessung dienten Thermosäule und Galvanometer nach Moll und eine geeichte Hefnerkerze. Folgendes sind die Ergebnisse:

Ferricitrat	M/46,6	$\gamma = 0,50$	Ferritartrat	M/56	$\gamma = 0,62$
-------------	--------	-----------------	--------------	------	-----------------

Beim Ferricitrat sind demnach 2 Quanten/Mol erforderlich, während beim Tartrat die Quantenausbeute etwas höher ist.

Bei den älteren Versuchen mit Ferrichlorid und organischen Säuren haben sich Quantenausbeuten von ähnlicher Größenordnung ergeben.

Wir danken Herrn Professor N. R. DHAR für die Überlassung der Thermosäule und Herrn Professor KAMPTA PROSAD für die Erlaubnis, diese Untersuchung in seinem Laboratorium ausführen zu dürfen.

Patna (Indien), Science College, Physico-chemical Laboratory,
16. Juli 1936.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1936.

Über höhere Polythionate

II. Mitteilung

Von A. KURTENACKER und K. MATEJKA

Mit einer Figur im Text

Die in der ersten Mitteilung¹⁾ angeführten Versuche bestätigen die Angabe von WEITZ und ACHTERBERG²⁾, daß bei dem Verfahren von RASCHIG³⁾ zur Herstellung von Pentathionat aus Thiosulfat und Salzsäure in Gegenwart von arseniger Säure außer Pentathionat auch ein schwefelreicheres Polythionat entsteht⁴⁾. Dieses wurde seinerzeit nicht isoliert. Wir holten dies nun nach und identifizierten es als das von WEITZ und ACHTERBERG auf anderem Wege gewonnene Hexathionat. Die Ausbeute an Hexathionat ist unter den RASCHIG-schen Bedingungen allerdings gering, sie läßt sich aber leicht dadurch erhöhen, daß man die Salzsäurekonzentration bei der Umsetzung mit Thiosulfat erhöht. Eine entsprechende Arbeitsvorschrift wird unten gegeben.

Überschreitet die Salzsäurekonzentration den für die Gewinnung des Hexathionates günstigsten Wert, so entstehen Lösungen, die bedeutend mehr Schwefel enthalten als dem Hexathionat entspricht. Wir kamen durch hinreichende Steigerung der Azidität bis zu der Zusammensetzung $S_{10}O_6''$.

Während aber in den obengenannten Lösungen nach Umsetzung mit Kaliumacetat eine glatte Trennung der vorhandenen Polythionate (Penta- und Hexathionat) zu erreichen ist, gelingt dies hier nicht mehr. Die schwefelreichen Lösungen sind nämlich kolloid und geben mit Kaliumacetat (oder auch mit anderen Metallsalzen) amorphe Koagulate, deren Schwefelgehalt, als Polythionatschwefel berechnet,

¹⁾ A. KURTENACKER u. A. CZERNÓTZKY, Z. anorg. u. allg. Chem. **174** (1928), 179.

²⁾ E. WEITZ u. F. ACHTERBERG, Ber. **61** (1928), 399.

³⁾ F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien. Leipzig u. Berlin 1924. S. 275.

⁴⁾ Vgl. auch F. FOERSTER u. GG. STÜHMER, Z. anorg. u. allg. Chem. **206** (1932), 16.

mit der Zusammensetzung der Lösungen übereinstimmt. Auch eine fraktionierte Koagulation führt nicht zur Abscheidung von definierten Verbindungen. Die Koagulate lassen sich mit verdünnter Salzsäure peptisieren und dann neuerlich in unveränderter Zusammensetzung ausflocken.

Die hier in Rede stehenden Lösungen ähneln in bezug auf Herstellung und Eigenschaften den sogenannten RAFFO'schen Schwefelsolen. BARY¹⁾, FREUNDLICH und SCHOLZ²⁾ nehmen an, daß die Micellen dieser Sole aus einem Gemenge von unlöslichem Schwefel S_u mit Pentathionsäure und Wasser bestehen. Derartige Gemenge können auch in unserem Falle vorliegen. Wir erwarteten, daß sich die Frage nach der Zusammensetzung der Micellen mittels der Röntgenspektrographie würde entscheiden lassen. Herr Prof. Dr. G. F. HÜTTIG, Prag, hatte die große Liebenswürdigkeit, die erforderlichen DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen in seinem Institute auszuführen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle auf das verbindlichste danken.

Aufgenommen wurden die Röntgenbilder der Kaliumsalze der bekannten Polythionsäuren (Tri- bis Hexathionsäure), außerdem die Röntgenbilder der aus den schwefelreichen Lösungen mit Kaliumacetat gefällten Niederschläge. Es zeigte sich, daß die Kaliumsalze der bekannten Polythionsäuren charakteristische Interferenzbilder geben. Bei dem Hexathionat sind die Interferenzstreifen allerdings schon etwas verbreitert, ein Zeichen, daß die Kristallite sehr klein und wenig geordnet sind. Die schwefelreichen Koagulate liefern dagegen kaum erkennbare und sehr verschwommene Interferenzstreifen, die überdies ganz anders angeordnet sind als die der vorgenannten Polythionate. Man darf daraus wohl schließen, daß die Micellen der schwefelreichen Lösungen nicht aus Gemengen von kolloidem Schwefel und bekannten Polythionsäuren bestehen, denn diese müßten als Kaliumsalze in die Niederschläge eingehen und sich hier durch ihre typischen Interferenzbilder zu erkennen geben. Es bleibt demnach nur der Schluß übrig, daß die Lösungen noch unbekannte Polythionsäuren mit mehr als sechs Schwefelatomen enthalten. Dieser Schluß deckt sich mit der Annahme von WEITZ und ACHTERBERG, daß die Reihe der Polythionsäuren viel weiter hinaufgehe als man bisher gedacht hat. Die Verhältnisse dürften ähnlich wie bei den

¹⁾ P. BARY, Compt. rend. 171 (1920), 433.

²⁾ H. FREUNDLICH u. P. SCHOLZ, Kolloidchem. Beih. 16 (1923), 234; H. FREUNDLICH, Kapillarchemie. Leipzig 1923. S. 844 ff.

Wasserstoffpolysulfiden liegen, die ebenfalls ein sehr weitgehendes Bindungsvermögen für Schwefel besitzen.

Versuche

Herstellung von Hexathionat: Wir verarbeiteten zunächst der Vorschrift von RASCHIG entsprechend 125 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (in $150\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$ gelöst und mit 200 cm^3 konzentrierter Salzsäure versetzt) auf Pentathionat und erhielten in guter Übereinstimmung mit den Angaben von RASCHIG etwa 7 g Natriumpentathionat und 30 g Kaliumpentathionat. Der mittlere Schwefelgehalt n der in der Mutterlauge des Kaliumpentathionates gelösten Polythionate $\text{S}_n\text{O}_6''$ wurde mittels der Sulfit- und Cyanidmethode¹⁾ zu $n = 6,06$ bestimmt. Die Zusammensetzung entspricht also dem reinen Hexathionat, das auch durch Konzentrieren im Vakuum und Ausfällen mit Alkohol in einer Menge von 3 g $\text{K}_2\text{S}_6\text{O}_6$ gewonnen werden konnte. Die Analyse des Filtrates ergab noch immer $n = 6,09$, doch ließ sich kein Kaliumhexathionat mehr abscheiden.

Durch Steigerung der Salzsäurekonzentration bei der Umsetzung mit Thiosulfat kann die Hexathionatausbeute bedeutend erhöht werden. So ergaben 125 g kristallisiertes Natriumthiosulfat, die man in $100\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$ löste und nach As_2O_3 -Zusatz mit 250 cm^3 konzentrierter Salzsäure umsetzte, 13 g Hexathionat neben 25 g Pentathionat. Die günstigsten Resultate wurden bei Einhaltung der folgenden Arbeitsvorschrift erzielt²⁾:

Man löst 200 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 150 cm^3 Wasser, kühlt auf etwa -10° und läßt eine ebenfalls auf -10° gekühlte Lösung von 3 g As_2O_3 in 400 cm^3 konzentrierter Salzsäure zufließen. Es tritt eine dicke Abscheidung von Natriumchlorid ein, die nach gutem Durchschütteln sofort abfiltriert wird. Das Filtrat ist anfangs farblos, wird jedoch rasch tiefgelb, worauf eine Abscheidung von Arsensulfid und Schwefel einsetzt. Beim Stehen über Nacht verschwindet die gelbe Farbe der Lösung. Der inzwischen gut abgesetzte Niederschlag (etwa 3–4 g) wird abfiltriert und das farblose Filtrat in einem 1 Liter-Rundkolben, der bei 50 cm^3 eine Marke besitzt, im Vakuum

¹⁾ Vgl. 1. Mitteilung, Z. anorg. u. allg. Chem. **174** (1928), 180.

²⁾ Dieses Verfahren ist bereits vor etwa 6 Jahren ausgearbeitet worden. Es hat sich inzwischen bei der Herstellung verhältnismäßig großer Mengen Hexathionat bewährt [vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. **224** (1935), 399]. Für die sorgfältige Überprüfung der Methode und die Feststellung verschiedener Einzelheiten möchten wir Herrn Dr. A. MUTSCHIN auch an dieser Stelle verbindlichsten Dank sagen.

bei etwa 10 mm Druck und einer Temperatur von höchstens 35° auf etwa ein Drittel des Volumens abgedampft. Dabei scheidet sich ziemlich viel Natriumchlorid ab, das abfiltriert wird. Man engt nun die Lösung im Vakuum bei 30—35° möglichst rasch auf etwas weniger als 50 cm³ ein. Um mit einer Wasserstrahl- oder Ölpumpe rasch eindampfen zu können, muß man dafür sorgen, daß die Apparatur gut dichtet und vor allem, daß die Wasserdämpfe in der Destillationsvorlage möglichst vollständig kondensiert werden (Eiskühlung!).

Die konzentrierte Lösung ist eine ölige, klare, gelbe, stark sauer reagierende Flüssigkeit vom ungefähren spezifischen Gewicht 1,6. Die Ausbeute schwankt zwischen 45 und 50 cm³, entsprechend etwa 72—80 g. In einem Fall wurde die Lösung analysiert. 77,5 g derselben enthielten etwa 53 g Polythionsäuren von der mittleren Zusammensetzung $\text{H}_2\text{S}_{5,6}\text{O}_6$. Der Schwefelgehalt dieser Polythionsäuren entspricht ungefähr 70% des angewandten Thiosulfatschwefels.

Man versetzt nun die ölige Flüssigkeit mit 25 cm³ Eisessig, kühlt auf — 10° und fügt unter kräftigem Rühren mit einem durch Elektromotor angetriebenem Rührer portionenweise eine Mischung von 30 g Kaliumacetat, 45 cm³ Äthylalkohol und 25 cm³ Eisessig zu. Die Mischung stellt einen lockeren Kristallbrei dar, der durch Lösen des Kaliumacetates in dem Alkohol in der Wärme, Zufügen des Eisessigs und Kühlen mit Wasser auf Zimmertemperatur gewonnen wird. Während des Zufügens des Kristallbreies zur Polythionatlösung soll die Temperatur nicht über — 2° bis — 1° steigen. Die Kristalle von Kaliumacetat verschwinden in der Polythionatlösung rasch, an ihrer Stelle tritt eine kräftige Abscheidung von Kaliumpolythionat ein. Nach Zufügen der letzten Portion Kaliumacetat saugt man das abgeschiedene Polythionat unverzüglich ab und wäscht es mit Alkohol gut aus. Es ist meist nahezu vollkommen reines, etwa 95%iges, von Tetra- und Hexathionat freies Kalumpentathionat, das durch Lösen in warmem essigsauerm Wasser und darauffolgendem Stehenlassen bei Raumtemperatur in schönen Kristallen erhalten werden kann. Die Ausbeute beträgt 30—34 g.

Um Fehlergebnisse zu vermeiden, ist es wichtig, darauf zu achten, daß man tatsächlich, wie angegeben, unmittelbar nach der Umsetzung mit Kaliumacetat filtriert. Setzt man nämlich das Rühren in der Kältemischung fort, so mengt sich dem Pentathionat sehr bald Hexathionat bei. In einem Falle ließ man z. B. ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde bis zum Filtrieren verstreichen; es ergaben sich

40 g eines Produktes vom mittleren Schwefelgehalt $n = 5,43$, das also ungefähr 40% Hexathionat enthielt.

Das alkoholisch-essigsäure Filtrat des Pentathionates wird auf Hexathionat verarbeitet. Man dampft zu diesem Zweck im Vakuum bis zur beginnenden Abscheidung ein, löst den Niederschlag durch kurzes Erwärmen und kann nun auf zweierlei Art weiter verfahren:

a) Die konzentrierte Lösung wird in einem kleinen Becherglas auf etwa -10° abgekühlt. Der meist reichlich abgeschiedene pulverige Niederschlag wird abfiltriert, in starkem Alkohol aufgenommen und nochmals abgenutscht. Zum vollständigen Entfernen der Feuchtigkeit wird der Niederschlag zwischen Filtrierpapier abgepreßt und an der Luft liegen gelassen. Durch Versetzen der Mutterlauge mit einem großen Alkoholüberschuß kann weiteres Hexathionat gewonnen werden, das man wie angegeben weiter behandelt.

b) Man versetzt die konzentrierte Lösung mit $12,5 \text{ cm}^3$ Eisessig und fällt dann bei -10° tropfenweise unter Rühren mit 70 cm^3 Alkohol. Nach etwa 2 stündigem Stehen in der Kältemischung wird filtriert. Fällt man mit Alkohol ohne vorhergehenden Zusatz von Eisessig, so scheidet sich das Hexathionat meist nicht als weißer pulveriger Niederschlag ab, es tritt vielmehr in Form einer gelben zähen, gummiartigen Masse auf, die an einem Glasstab aus der Flüssigkeit herausgehoben werden kann. Beim Lagern an der Luft oder beim Behandeln mit Alkohol erhärtet die Masse und läßt sich dann ebenfalls zu einem nahezu farblosen Pulver zerkleinern.

Aus der Mutterlauge der angegebenen Produkte kann weiteres Hexathionat gewonnen werden, indem man entweder bei -10° mit viel Alkohol fällt oder indem man zunächst wieder im Vakuum konzentriert und dann bei -10° mit einer Lösung von 15 g Kaliumacetat in $50-70 \text{ cm}^3$ Alkohol unter Rühren versetzt.

Nachstehend einige Zahlen, die über die Ausbeuten in Gramm und den mittleren Schwefelgehalt n der erhaltenen Produkte orientieren:

I. Produkt	22 g	21 g	18 g	22 g	34 g
	($n = 6,0$)	($n = 6,2$)	($n = 6,2$)	($n = 5,9$)	($n = 6,4$)
II. Produkt	18 g	12 g	10 g	17 g	26 g
(aus der Mutterlauge)	($n = 5,7$)	($n = 5,7$)	($n = 6,0$)	($n = 6,0$)	($n = 6,0$)

Man erkennt, daß das anfallende Hexathionat nicht immer rein ist ($n = 6,0$), es enthält vielmehr zum Teil beigemengtes Pentathionat ($n < 6$), zum Teil schwefelreicheres Polythionat ($n > 6$). Der Reinheitsgrad der Produkte scheint davon abzuhängen, wie weit man die einzelnen Lösungen vor der Fällung im Vakuum konzentriert.

Auch dürften Schwankungen in der Abdampf- und Fällungstemperatur u. dergl. mehr eine Rolle spielen. Wegen der großen Umwandlungsfähigkeit des Hexathionates ist es vorläufig nicht möglich, die Bedingungen zahlenmäßig so genau festzulegen, daß stets die gleiche Ausbeute an einheitlichem Produkt gewährleistet wird. Für die Praxis hat dies aber geringe Bedeutung, weil die wesentlichen Eigenschaften des Hexathionates durch die verhältnismäßig geringen Verunreinigungen kaum beeinflußt werden. Man wird also die meisten Untersuchungen ohne weiteres mit den verunreinigten Produkten anstellen können. Überdies ist, wie die obigen Zahlen zeigen, fast stets ein Teil der Präparate vollkommen rein.

Versuche, die mit Pentathionat oder höherem Polythionat vermengten Präparate von Hexathionat durch Umkristallisieren zu reinigen, hatten nur bei den Produkten der ersten Art einigen Erfolg.

Man löste z. B. 13 g eines Präparates, das aus 80% Hexathionat und 20% Pentathionat bestand, in 20%iger Essigsäure bei 50° zur Sättigung und kühlte das Filtrat auf -10° . Es schied sich etwa 90%iges Hexathionat ab. Die Mutterlauge lieferte beim Stehen über Nacht eine weitere Fraktion von etwa 3 g, die nun reines Hexathionat war. Durch Füllen des Filtrates mit Alkohol wurden pentathionatreiche Produkte abgeschieden. In einem anderen Falle wurden 25 g eines Gemenges von 40% Hexathionat und 60% Pentathionat mit 10%iger Essigsäure bei 30° behandelt. Das Filtrat schied beim Kühlen auf -10° etwa 10 g reines Pentathionat ab, die Mutterlauge gab beim Füllen mit einem Gemisch von Alkohol und Äther weitere 3 g Pentathionat. Als man das Filtrat von dieser Fraktion im Vakuum auf ein kleines Volumen einengte und dann unter Kühlung auf -10° mit einem Überschuß an Alkohol versetzte, schieden sich etwa 3 g reinen Hexathionates ab.

Gemische von Hexathionat und schwefelreicherem Polythionat konnten weder durch Behandeln mit verdünnter Essigsäure noch mit verdünnter Salzsäure in die Komponenten zerlegt werden.

Eigenschaften des Kaliumhexathionates: Wir erhielten das Salz in Form eines weißen, sehr voluminösen, wasserfreien Pulvers, das auch unter dem Mikroskop amorph erscheint. Die von WEITZ und ACHTERBERG beschriebenen doppelbrechenden Kristallblättchen konnten wir nicht erhalten.

Nach dem S. 28 abgebildeten Röntgenogramm ist Kaliumhexathionat kristallin, die verbreiterten Interferenzlinien zeigen aber, daß die einzelnen Kristallite sehr klein sind. Im Verhältnis zu den

schwefelärmeren Polythionaten ist das Kristallisationsvermögen des Hexathionates sehr gering.

Im lufttrockenen Zustand ist Kaliumhexathionat, wie auch WEITZ und ACHTERBERG angeben, sehr lange haltbar. Vor mehreren Jahren hergestellte Präparate, die in lose verschlossenen Glasstöpselflaschen aufbewahrt werden, zeigen noch keinerlei Zersetzung.

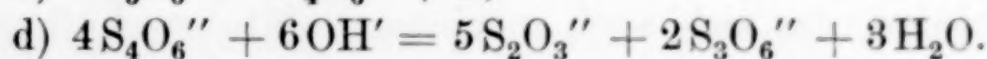
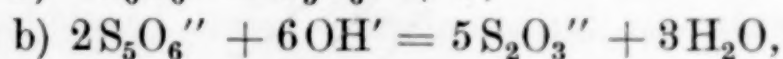
Die wäßrige Lösung des Hexathionates zersetzt sich allmählich unter Schwefelabscheidung und Bildung von Pentathionat nach der Gleichung: $S_6O_6'' = S_5O_6'' + S$. Aus einer Lösung, die 21 Millimole Hexathionat im Liter enthielt, hatten sich bei Raumtemperatur nach 2 Wochen 6, nach 6 Wochen 11 Millimole Schwefel abgeschieden¹⁾.

Durch alkalische Mittel wird Hexathionat sehr leicht unter Schwefelabscheidung zerlegt. Wir untersuchten das Verhalten gegen Natriumcarbonatlösung und gegen verdünnte Alkalilauge genauer. Etwa 0,73 g Kaliumhexathionat wurden unter Zusatz von 2 cm³ 0,03 n-LaCl₃-Lösung in 50 cm³ Wasser gelöst, worauf man in Versuch 1 100 cm³ 0,3 n-Na₂CO₃, in Versuch 2 100 cm³ 3 n-Na₂CO₃, in Versuch 3 10 cm³ 0,983 n-NaOH + 40 cm³ Wasser zusetzte. Die Lösungsgemische wurden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, und zwar in den Versuchen 1 und 2 durch je eine Stunde, in Versuch 3 über Nacht. Die Reaktionsprodukte wurden wie üblich bestimmt²⁾. Tabelle 1 enthält die zahlenmäßigen Ergebnisse:

Tabelle 1

Vers. Nr.	Angew. Millimole K ₂ S ₆ O ₆	Entstanden Millimole					Verbraucht Milliäquiv. Alkali
		S	S ₂ O ₃ ''	S ₃ O ₆ ''	S ₄ O ₆ ''	S ₅ O ₆ ''	
1	2,08	3,04	3,84	0,51	0,18	—	4,86
2	2,13	n. b.	4,42	0,25	—	—	n. b.
3	2,08	3,25	0,62	—	1,03	0,76	0,98

Andere als die angegebenen Reaktionsprodukte entstanden in keinem Fall, insbesondere wurde die Abwesenheit von Sulfid, Sulfit und Sulfat festgestellt. Die Versuchsergebnisse lassen sich durch die folgenden vier Gleichungen darstellen:



¹⁾ Weitere diesbezügliche Versuche vgl. A. KURTENACKER, A. MUTSCHIN, F. STASTNY, Z. anorg. u. allg. Chem. **224** (1935), 405.

²⁾ Vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 177.

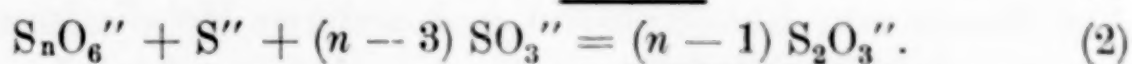
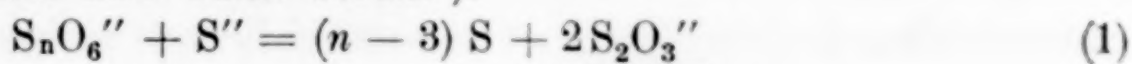
Reaktion a) ist in allen Fällen quantitativ abgelaufen. Von dem entstandenen Pentathionat sind in Versuch 1 je etwa 50% nach den Gleichungen b) und c) weiter zerfallen, das nach c) gebildete Tetra-thionat hat sich größtenteils nach d) weiter umgesetzt. In Versuch 2 sind etwa 75% Pentathionat nach b), 25% nach c) und d) zerfallen. In Versuch 3 schließlich sind etwa 12% Pentathionat nach b), 50% nach c) zerfallen, der Rest ist mangels überschüssigen Alkalis unzer-setzt geblieben.

Die Ergebnisse der vorstehenden Versuche stimmen mit jenen der früher ausgeführten Untersuchungen über den alkalischen Zerfall des Pentathionates darin überein, daß ein Teil des Pentathionates stets unmittelbar und nicht erst auf dem Umwege über Tetra- und Trithionat zu Thiosulfat abgebaut wird. Bezüglich der prozentischen Anteile des Pentathionates, die unmittelbar nach b) reagieren, be-stehen allerdings gegenüber den früheren Versuchen ziemlich große Differenzen. Diese sind aber erklärlich, da bei früheren Unter-suchungen fertiges Pentathionat angewendet wurde, während hier das Pentathionat sozusagen im Entstehungszustande von dem Alkali angegriffen wird¹⁾.

Bildung und Eigenschaften der schwefelreicheren Poly-thionate: Steigert man die Salzsäurekonzentration bei der Um-setzung mit Thiosulfat über die bisher eingehaltene Grenze, so machen sich sowohl im Reaktionsverlauf wie in den Eigenschaften der Reaktionsprodukte charakteristische Änderungen bemerkbar. Dies soll an 4 Versuchen gezeigt werden, die man folgendermaßen aus-führte: 0,2 g As_2O_3 wurden in der in Tabelle 2 angegebenen Menge konzentrierter Salzsäure gelöst. In die auf -10° abgekühlte Säure trug man das gepulverte Natriumthiosulfat portionenweise ein, filtrierte nach etwa 5 Minuten von dem abgeschiedenen NaCl und nach einer Stunde von dem etwa ausgeschiedenen As_2S_3 oder Schwefel ab. Hierauf wurde im Vakuum bei 30° bis zur Sirupkonsistenz ab-gedampft und in den Lösungen der mittlere Schwefelgehalt n der Polythionate $\text{S}_n\text{O}_6''$ bestimmt. Die Bestimmung erfolgte in Ver-such 4 mittels der Sulfit- und Cyanidmethode (vgl. S. 21). In den folgenden Versuchen ergab die Sulfitmethode keine brauchbaren Zahlen, weil die Lösungen auf Zusatz von Natriumsulfit sofort Schwefel abschieden, der sich auch in einem Sulfitüberschuß nicht mehr löste. Zur Bestimmung von n in diesen Lösungen verwandte

¹⁾ Vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. **148** (1925), 376; **174** (1928), 186; **224** (1935), 399.

man daher ein Verfahren, das auf der Umsetzung der Polythionate einerseits mit Natriumsulfid, andererseits mit einem Gemisch von Natriumsulfid und -sulfat beruht¹⁾.



Das jeweils entstandene Thiosulfat wird mit Jod titriert. Werden also für gleiche Mengen einer Lösung nach (1) a Äquivalente, nach (2) b Äquivalente Jod verbraucht, so ist $n = \frac{2b}{a} + 1$.

Tabelle 2

Vers.-Nr.	Ausgangsmaterialien	n
4	30 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,2 g As_2O_3 , 40 cm ³ konz. HCl, 30 cm ³ H_2O	5,5
5	30 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,2 g As_2O_3 , 50 cm ³ konz. HCl, 20 cm ³ H_2O	7,2
6	30 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,2 g As_2O_3 , 70 cm ³ konz. HCl	8,2
7	30 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ entwässert, 0,2 g As_2O_3 , 70 cm ³ konz. HCl	10,0

Wie man sieht, steigt der n -Wert mit der Erhöhung der Säurekonzentration sehr stark an, derart, daß in Versuch 7 ein Polythionat $\text{S}_{10}\text{O}_6''$ vorliegen müßte, wenn der gesamte Schwefel als Polythionatschwefel chemisch gebunden wäre.

In bezug auf den Reaktionsverlauf ist zu bemerken, daß sich in Versuch 4 mit der schwächsten Säurekonzentration nach einigem Stehen reichlich Arsensulfid und Schwefel abschieden, deren Menge sich beim Eindampfen vermehrte. In den folgenden Versuchen wird die Abscheidung immer geringer, bis schließlich in Versuch 7 weder beim Stehen in der Kälte noch beim Eindampfen eine merkliche Niederschlagsbildung eintritt. Auffallend ist, daß das in Lösung befindliche Arsen auch durch Schwefelwasserstoff nicht als Sulfid gefällt werden kann.

In Versuch 4 ist die Lösung nach Entfernen des Arsensulfides farblos, in den anderen Versuchen ist sie mit der Azidität zunehmend immer stärker gelb gefärbt. Die eingedampften Flüssigkeiten sind klar, sirupös und in konzentriertem Zustande ziemlich beständig. Beim Verdünnen mit Wasser zersetzen sie sich um so rascher, je höher ihr Schwefelgehalt ist, derart, daß die Lösung aus Versuch 4 erst nach längerem Stehen trüb (opalisierend) wird, während in der

¹⁾ A. KURTENACKER u. E. GOLDBACH, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 182.

Lösung aus Versuch 6 nach 30 Sekunden, aus Versuch 7 sofort starke Schwefelabscheidung eintritt. Gegen Verdünnen mit n-HCl sind die Lösungen weniger empfindlich. Die Lösung aus Versuch 4 bleibt dauernd klar, die aus Versuch 7 zersetzt sich nach einigen Minuten. Auf Zusatz von Kaliumchlorid und anderen Metallsalzen bleibt die Lösung aus Versuch 4 klar, während die schwefelreichen Lösungen sofort amorphe gelbe Koagulate geben.

Außer der Säurekonzentration hat auch die Menge der arsenigen Säure einen großen Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Thiosulfat und konzentrierte Salzsäure geben wie bekannt auch ohne arsenige Säure klare, bei Zimmertemperatur beständige Lösungen¹⁾. Sie zersetzen sich aber sofort, wenn man sie ins Vakuum bringt und erwärmt. Die vom Schwefel abfiltrierte Lösung enthält dann keine höheren Polythionate. Schon bei Zusatz kleiner Mengen arseniger Säure werden die Lösungen beständiger und es bilden sich zunehmende Mengen Polythionat. Die Verhältnisse bei mittleren Arsenmengen sind oben angeführt. Erhöht man die Arsenmenge wesentlich über die dort angeführten Zusätze, so ergeben sich schwefelärmere Polythionate. Wenn z. B. unter den Verhältnissen des Versuches 7 statt 0,2 g As_2O_3 1,5 g As_2O_3 angewendet werden, so scheiden sich beim Stehen und Eindampfen der salzsauren Lösung große Mengen As_2S_3 und Schwefel ab und die konzentrierte Lösung enthält neben Pentathionat nur unwesentliche Mengen höherer Polythionate ($n = 5,3$).

Debyeogramme der Kaliumpolythionate: In Fig. 1 sind die im Institute des Herrn Prof. Dr. G. F. HÜTTIG, Prag, hergestellten Diagramme graphisch wiedergegeben.

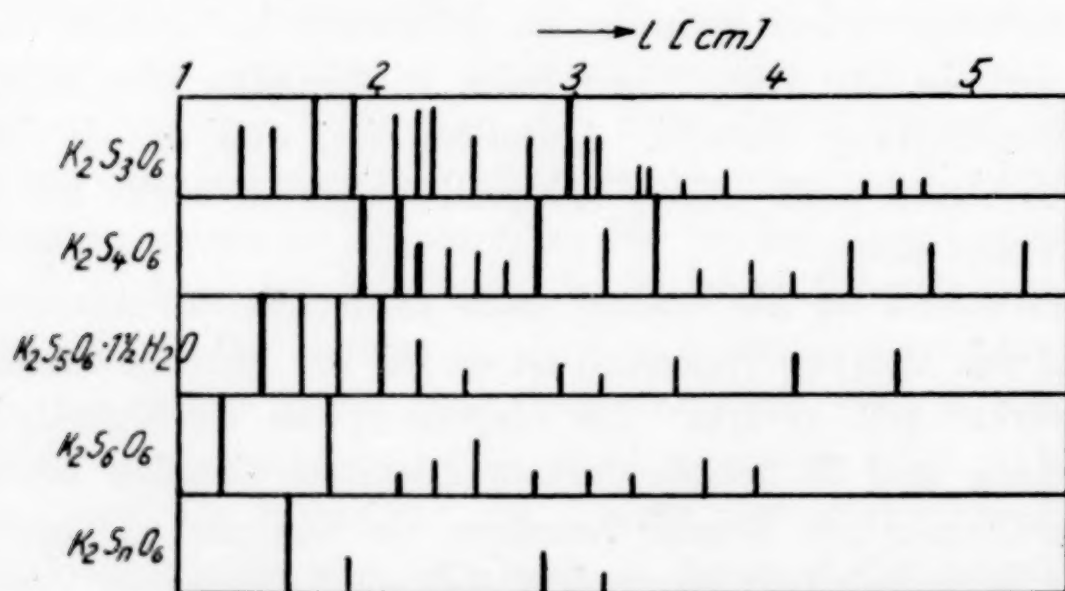


Fig. 1. Röntgenogramme von Polythionaten

¹⁾ Vgl. A. KURTENACKER u. A. CZERNOTZKY, Z. anorg. u. allg. Chem. 175 (1928), 239.

Verwendet wurde Kupferstrahlung. Durchmesser der Kamera: 77,6 mm. Belichtungszeit meist über 10 Stunden. l ist der Abstand des Durchstoßpunktes des Primärstrahles von den betreffenden Interferenzstreifen. Die Höhe der Streifen gibt die geschätzten Intensitäten an.

Die untersuchten Präparate waren: $K_2S_3O_6$, $K_2S_4O_6$, $K_2S_5O_6 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$, alle mehrfach umkristallisiert und vollkommen rein, $K_2S_6O_6$, nach S. 21 hergestellt, und ein S-reiches Präparat ($K_2S_nO_6$), das unter den Bedingungen des Versuches 7 (S. 27) durch Fällung der vom Natriumchlorid abfiltrierten und eingedampften Lösung mit Kaliumacetat gewonnen war. Der gelbe Niederschlag wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet.

Aus der graphischen Darstellung ist zu entnehmen, daß jedem der untersuchten Produkte ein besonderes Kristallgitter zukommt. Was in der Figur nicht zum Ausdruck kommt, ist, daß die Interferenzstreifen bei Hexathionat gegenüber denen der niederen Polythionate verbreitert und verschwommen sind, ein Zeichen, daß die Kristallite dieses Salzes sehr klein und wenig geordnet sind. In noch höherem Maße trifft dies für das schwefelreiche, mit $K_2S_nO_6$ bezeichnete Produkt zu, bei welchem die einzelnen Interferenzstreifen infolge allgemeiner Schwärzung des Filmes nur schwer zu erkennen sind. Wichtig ist, daß die Interferenzstreifen hier ebenfalls ganz anders angeordnet sind als in den bekannten Polythionaten. Keines von diesen Polythionaten kann also in dem schwefelreichen Produkt zugegen sein. Man muß vielmehr annehmen, daß in dem Produkt ein bisher nicht isoliertes Polythionat mit mehr als sechs Schwefelatomen vorhanden sei.

Brünn, Deutsche technische Hochschule, Institut für analytische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1936.

Zur Molekulargröße einiger Metaphosphate

VON PAUL NYLÉN

In der Literatur — auch der neueren — findet man viele sich widersprechende und irreführende Angaben über die Molekulargröße der Metaphosphate. Die vorliegende Mitteilung beabsichtigt, zu einer richtigeren Auffassung in dieser Frage beizutragen. Außer den angeblichen monomeren Formen werden dabei nur die Tri- und Tetra-Derivate behandelt, deren Alkalisalze sich durch gute Kristallisationsfähigkeit auszeichnen; die verwickelten Verhältnisse bei den noch höheren Modifikationen werden nicht besprochen.

Mono-metaphosphate

Abgesehen von dem in der älteren Literatur als Monometaphosphat bezeichneten, in Wasser unlöslichen Salz von MADRELL werden folgende Verbindungen als Monoderivate beschrieben:

1. Das sogenannte β -Metaphosphat von TAMMANN¹⁾, dargestellt aus Phosphorpentoxyd und Wasser. Diese Modifikation scheint jedoch weniger gut charakterisiert zu sein, sie wurde einfach durch Einengen der wäßrigen Lösung bei 50° erhalten; ihre Einheitlichkeit und Reinheit ist nicht überzeugend nachgewiesen.

2. KIEHL²⁾ bezeichnet ein durch Entwässerung von primärem Natriumorthophosphat bei 600° erhaltenes Produkt als Natriummonometaphosphat. Als Beweis hierfür führt er kryoskopische Messungen in Wasser an. Da er aber das Na-Salz als Nichtelektrolyt (!) behandelt, ist er zu einem offenbar falschen Molekulargewicht gelangt. Die betreffende Form ist als Monoderivat unbedingt aus der Literatur zu streichen.

3. PASCAL³⁾ hat durch Umsetzung von Äthylhexametaphosphat mit Natriumalkoholat in ätherischer Lösung ein Natriummetaphos-

¹⁾ G. TAMMANN, Journ. prakt. Chem. **45** (1892), 417.

²⁾ S. J. KIEHL, „The Hydration of Sodium Monometaphosphat to Orthophosphat . . .“ Diss. New-York 1921; B. T. BEANS u. S. J. KIEHL, Journ. Am. Chem. Soc. **49** (1927), 1878 (Chem. Zbl. **1927** II, 2048).

³⁾ P. PASCAL, Compt. rend. **176** (1923), 1398.

phat erhalten, das, nach den kryoskopischen Messungen zu urteilen, als wahres Monophosphat zu betrachten ist.

Die wäßrige Lösung des Salzes reagiert nach PASCAL neutral und gibt nach dem Ansäuern mit Essigsäure sofort Fällung mit Eiweiß. Die letzte Eigenschaft ist für ein Mono-metaphosphat etwas befremdend, da man sich gewöhnlich vorstellt, daß das Fällungsvermögen gegenüber Eiweiß mit dem komplexen Charakter der Metaphosphorsäure zusammenhängt.

Es schien mir daher von Interesse, die Befunde von PASCAL bezüglich der Molekularformel durch neue kryoskopische Messungen sicherzustellen. Zu diesem Zwecke wurden zwei Synthesen dieser Modifikation durchgeführt, wobei die Angaben von PASCAL genau befolgt wurden. Das Präparat der ersten Synthese wurde abzentrifugiert, dann mehrmals mit Alkohol aufgeschlämmt und jedesmal erneut abzentrifugiert. Bei der zweiten Synthese wurde das Salz außerdem in derselben Weise mit Chloroform gewaschen. Beide Präparate stellen nach dem Trocknen im Vakuum bei etwa 270—300° weiße, in Wasser leicht lösliche, an der Luft hygroskopische, amorphe Pulver dar. Ihre wäßrigen Lösungen reagieren neutral und fällen in essig-saurer Lösung Eiweiß.

Ber. für NaPO_3		Gef.	
		I	II
P	30,4	29,8	30,4
Na	22,5	22,4	—

Die kryoskopischen Messungen erfolgten nach der Methode von RICHARDS¹⁾. Nach Ermittlung des Gefrierpunktes wurde eine geeignete Menge Lösung herauspipettiert und in dieser wurde der Phosphorgehalt nach NEUMANN²⁾ bestimmt.

Gemäß den herrschenden Vorstellungen wird angenommen, daß das Na-Salz in den verdünnten wäßrigen Lösungen vollständig dissoziiert ist. Die Gefrierpunktserniedrigung berechnet sich dann aus der Gleichung

$$\Delta_{\text{ber.}} = 1,86 \cdot v \cdot c \cdot g.$$

Hier bedeutet v die Anzahl der Ionen, in die das Salz zerfällt, c die molare Konzentration des Salzes und g den von den interionischen Effekten herrührenden osmotischen Koeffizienten. Nach der Theorie

¹⁾ TH. W. RICHARDS, Journ. Am. chem. Soc. **25** (1903), 291.

²⁾ A. NEUMANN, Z. physiol. Chem. **43** (1904), 32; P. IVERSEN, Biochem. Ztschr. **104** (1920), 15.

VON DEBYE-HÜCKEL ist g für Wasser als Lösungsmittel bei 0° durch den Ausdruck

$$1 - g = 0,263 \cdot w \cdot \sqrt{\nu c} - \beta \cdot c$$

gegeben. w , ein Wertigkeitsfaktor, ist gleich

$$\left(\frac{\sum n_i^2 \nu_i}{\nu} \right)^{3/2},$$

n_i bedeutet die Valenz der Ionensorte i , ν_i die Anzahl dieser Sorte. β ist eine für den betreffenden Elektrolyten individuelle Konstante, die für Salze dieses Typus nicht näher bekannt ist. Zweifelsohne ist sie aber wie für andere Elektrolyte positiv. Die Auswertung der experimentellen Daten wurde daher in der Weise vorgenommen, daß bei der Berechnung des osmotischen Koeffizienten g das Glied $\beta \cdot c$ weggelassen wurde. Die so erhaltenen g -Werte und damit auch $\Delta_{\text{ber.}}$ werden darum kleiner, als wenn das Glied $\beta \cdot c$ mitgenommen wird.

Die Resultate der Messungen und Berechnungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die für das Präparat der ersten und

Tabelle 1
Kryoskopische Messungen in wäßriger Lösung des PASCAL'schen Salzes

	g Salz auf 1000 g Wasser	Molekularformel NaPO_3			Molekularformel $\text{Na}_2(\text{PO}_3)_2$			$\Delta_{\text{gef.}}$
		c	$g =$ $1 - 0,263$ $\cdot \sqrt{2c}$	$\Delta_{\text{ber.}} =$ $1,86 \cdot 2c \cdot g$	c	$g =$ $1 - 0,744$ $\cdot \sqrt{3c}$	$\Delta_{\text{ber.}} =$ $1,86 \cdot 3c \cdot g$	
I {	1,86	0,0182	0,95	0,065	0,0091	0,877	0,045	0,040
	3,48	0,0341	0,93	0,118	0,0170	0,83	0,079	0,077
	5,24	0,0513	0,92	0,175	0,0256	0,80	0,114	0,108
II {	1,47	0,0144	0,955	0,051	0,0072	0,89	0,036	0,031
	2,98	0,0292	0,94	0,102	0,0149	0,84	0,070	0,060
	4,16	0,0407	0,93	0,140	0,0204	0,81	0,093	0,082

zweiten Synthese beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen miteinander gut überein. Ein Vergleich der Kolumnen 4 und 8 der Tabelle 1 zeigt, daß die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung mit der Annahme einer monomeren Molekularformel NaPO_3 des PASCAL'schen Salzes nicht vereinbar ist¹⁾.

¹⁾ Die Messungen von PASCAL wurden bei ziemlich niedriger Konzentration vorgenommen und man findet, auch wenn man im Gegensatz zu PASCAL die interionischen Effekte gebührend berücksichtigt, daß seine Messungen für die monomere Form sprechen. Da in den Arbeiten von PASCAL keine Angaben über die bei den kryoskopischen Messungen verwendete Methode zu finden sind, ist es wohl zu vermuten, daß die Messungen nach dem üblichen BECKMANN-Verfahren ausgeführt wurden. Die von mir verwendete Methode von RICHARDS ist jedoch, vor allem bei kleinen Konzentrationen, bei weitem die zuverlässigste.

Die Daten der Tabelle deuten vielmehr auf eine Molekulargröße hin, die zwischen der für ein Di- und Tri-Derivat liegt. Da jedoch keine Kriterien für die Einheitlichkeit des PASCAL'schen Salzes vorliegen, soll dieses Ergebnis hier nicht näher diskutiert werden.

Tri-metaphosphat

Diese von FLEITMANN entdeckte Modifikation entsteht durch vorsichtiges Erhitzen der primären Orthophosphate. Ihre löslichen Salze geben im Gegensatz zu den höheren Metaphosphaten mit Lösungen von Bariumchlorid und Bleinitrat keine Fällungen, dagegen wie alle echten Metaphosphate Fällung mit Eiweiß. FLEITMANN bezeichnete diese Form als Tri-Derivat wegen ihrer Doppelsalzbildung. TAMMANN¹⁾ hat als erster mit Hilfe von Gefrierpunktsbestimmungen unter Berücksichtigung der Dissoziation das Molekulargewicht zu bestimmen versucht. Den Dissoziationsgrad des Salzes ermittelte er dabei im Sinne von ARRHENIUS durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit. TAMMANN kommt zu dem Schluß, daß dem Tri-metaphosphat von FLEITMANN die Formel eines Di-metaphosphats beizulegen sei. Demgegenüber findet WIESLER²⁾ durch Verwendung der Valenzregel von OSTWALD-WALDEN-BREDIG, daß die ursprüngliche Annahme von FLEITMANN berechtigt ist.

Durch Überführungsversuche hat WIESLER festgestellt, daß alle Na-Atome ionisierbar sind.

TRAVERS und KWONG CHU³⁾ glaubten kürzlich durch neue kryoskopische Messungen das Natriumsalz dieser Form als Di-Derivat festgelegt zu haben. Ihre Messungen wurden aber bei ziemlich hoher Konzentration (30—40 g Na-Salz pro Liter) ohne Berücksichtigung der interionischen Effekte ausgeführt. Wie aus der untenstehenden Tabelle 2 hervorgeht, spielen aber diese Effekte bei der genannten Elektrolytkonzentration eine so große Rolle, daß man aus den Messungen von TRAVERS und KWONG CHU gar keine Schlüsse auf die Molekulargröße ziehen darf.

Wegen dieser sich widersprechenden Ansichten über die Molekulargröße dieser Modifikation hielt ich es für angemessen, neue kryoskopische Messungen durchzuführen. Das Natriumsalz wurde dabei nach KNORRE⁴⁾ hergestellt und durch Umkristallisation aus

¹⁾ G. TAMMANN, Z. phys. Chem. 6 (1890), 125.

²⁾ A. WIESLER, Diss. Berlin 1901.

³⁾ A. TRAVERS u. YU KWONG CHU, Compt. rend. 198 (1934), 2100.

⁴⁾ G. v. KNORRE, Z. angew. Chem. 1892, 639.

Wasser gereinigt. Die kryoskopischen Messungen erfolgten wie oben nach der Methode von RICHARDS. Wegen der großen interionischen Effekte bei mehrwertigen Ionen war es wünschenswert, bei kleinen Konzentrationen zu arbeiten. Die beobachteten Gefrierpunkts-erniedrigungen sind daher gering und Parallaxefehler bei der Thermometerablesung üben einen großen Einfluß auf die Genauigkeit der Messung. Um die Parallaxefehler möglichst zu vermeiden, wurden die Thermometerablesungen mit dem Kathetometer vorgenommen.

Aus Tabelle 2, in der die Messungen und Berechnungen niedergelegt sind, findet man, daß $\Delta_{\text{ber.}}$ bei Annahme der Molekularformel

Tabelle 2

Kryoskopische Messungen an wäßrigen Lösungen von Natrium-Tri-metaphosphat

g Salz auf 1000 g Wasser	Molekularformel $\text{Na}_2(\text{PO}_3)_2$			Molekularformel $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$			$\Delta_{\text{gef.}}$
	c	$g =$ $1 - 0,744$ $\cdot \sqrt{3c}$	$\Delta_{\text{ber.}} =$ $1,86 \cdot 3c \cdot g$	c	$g =$ $1 - 1,37$ $\cdot \sqrt{4c}$	$\Delta_{\text{ber.}} =$ $1,86 \cdot 4c \cdot g$	
0,76	0,0037	0,92	0,019	0,0025	0,86	0,016	0,018
0,98	0,0048	0,91	0,024	0,0032	0,85	0,020	0,023
1,82	0,0089	0,88	0,044	0,0059	0,79	0,035	0,040
1,95	0,0096	0,87	0,047	0,0064	0,77	0,036	0,043
3,23	0,0158	0,84	0,074	0,0106	0,72	0,056	0,066

$\text{Na}_2(\text{PO}_3)_2$ größer wird als die gemessene Gefrierpunktserniedrigung $\Delta_{\text{gef.}}$, bei Annahme der Molekularformel $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ dagegen kleiner, wie auf Grund der obigen Ausführungen zu erwarten. Wir finden also, daß die kryoskopischen Daten in Übereinstimmung mit der aus der Valenzregel von OSTWALD-WALDEN-BREDIG erhaltenen Molekularformel stehen.

Tetra-metaphosphat

Die Salze dieses Typus entstehen, wie FLEITMANN zuerst fand, durch Erhitzen von Orthophosphorsäure mit Metalloxyden auf etwa 400°. FLEITMANN gründet seine Auffassung, daß diese Modifikation ein Di-Derivat ist, auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Doppelsalzen mit verschiedenen Metallen. TAMMANN¹⁾ betrachtet sie, gestützt auf kryoskopische Messungen in Verbindung mit Leitfähigkeitsmessungen, als ein Tri-Derivat. Die Leitfähigkeiten verschiedener Salze sprechen dagegen unter Benutzung der OSTWALD-WALDEN-BREDIG'schen Valenzregel nach WARSCHAUER²⁾ für ein Tetra-Derivat.

¹⁾ G. TAMMANN, Z. phys. Chem. **6** (1890), 125.

²⁾ F. WARSCHAUER, Diss. Leipzig 1903.

Die Ergebnisse eigener kryoskopischer Messungen an dem Na-Salz dieser Modifikation finden sich in Tabelle 3. Das Na-Salz wurde nach WARSCHAUER durch Umsetzung des in Wasser unlöslichen Kupfersalzes mit Natriumsulfid erhalten. Es wurde zweimal aus wäßriger Lösung mit Alkohol ausgefällt und schließlich aus Wasser umkristallisiert. Die Messungen und ihre Auswertung geschahen in derselben Weise wie oben.

Tabelle 3

Kryoskopische Messungen an wäßrigen Lösungen von Natrium-Tetra-metaphosphat

g Salz auf 1000 g Wasser	Molekularformel $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$			Molekularformel $\text{Na}_4(\text{PO}_3)_4$			$\Delta_{\text{gef.}}$
	c	$g = 1 - 1,37 \cdot \sqrt{4c}$	$\Delta_{\text{ber.}} = 1,86 \cdot 4c \cdot g$	c	$g = 1 - 2,1 \cdot \sqrt{5c}$	$\Delta_{\text{ber.}} = 1,86 \cdot 5c \cdot g$	
0,90	0,0029	0,85	0,019	0,0022	0,78	0,016	0,017
1,21	0,0040	0,83	0,024	0,0030	0,74	0,020	0,023
2,30	0,0075	0,76	0,043	0,0056	0,65	0,034	0,041
2,45	0,0080	0,76	0,045	0,0060	0,64	0,036	0,044

Aus der Tabelle 3 sieht man, daß nur für das Tetra-Derivat $\Delta_{\text{ber.}}$ kleiner als $\Delta_{\text{gef.}}$ wird. Wenn man solche β -Werte ausprobiert — am besten graphisch —, die die beste Übereinstimmung zwischen $\Delta_{\text{ber.}}$ und $\Delta_{\text{gef.}}$ ergeben, so findet man für das Tri-Derivat $\beta = -7$ und für das Tetra-Derivat $\beta = 16$. Nur der letzte Wert ist plausibel. In der Tabelle 4 sind die mit diesen β -Werten berechneten $\Delta_{\text{ber.}}$ -Werte wiedergegeben.

Tabelle 4

g Salz auf 1000 g H_2O	$\Delta_{\text{ber.}}$		$\Delta_{\text{gef.}}$
	$\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$	$\text{Na}_4(\text{PO}_3)_4$	
0,90	0,018	0,017	0,017
1,21	0,024	0,022	0,023
2,30	0,040	0,039	0,041
2,45	0,042	0,041	0,044

Zusammenfassung

Eine kritische Durchsicht der angeblichen monomeren Formen der Metaphosphorsäure nebst neuen kryoskopischen Messungen an dem Natrium-monometaphosphat von PASCAL haben ergeben, daß bisher kein wahres Monometaphosphat mit Sicherheit bekannt ist.

Neue kryoskopische Messungen an wäßrigen Lösungen der Na-Salze von Tri- und Tetra-metaphosphaten haben die Molekulargröße dieser beiden Reihen sichergestellt.

Upsala, Medizinisch-chemisches und Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1936.

Über eine spontane Umlagerung der Unterphosphorsäure

VON PAUL NYLÉN

Die freie Unterphosphorsäure existiert in zwei kristallisierenden Formen, nämlich einer mit 2 Molekülen Kristallwasser, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und einer anderen ohne Kristallwasser, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ ¹⁾. Das Dihydrat geht im Vakuum, neben Phosphorpentoxyd aufbewahrt, binnen etwa 1 Stunde in die wasserfreie Verbindung über.

Wohlbekannt ist, daß die Säure bei höherer Temperatur unter Wärmeentwicklung in phosphorige Säure und Metaphosphorsäure zerfällt. JOLY²⁾ fand, daß beim Erhitzen der Schmelze dieser beiden Säuren auf 120° die phosphorige Säure eine weitere Zersetzung unter Bildung von Phosphin neben festen roten Phosphorwasserstoffen erleidet.

Bei gewöhnlicher Temperatur werden beide Formen als beständig beschrieben. Ich habe dagegen an Präparaten verschiedener Herkunft und verschiedenen Reinheitsgrades festgestellt, daß sowohl die wasserfreie Säure als das Dihydrat schon bei Zimmertemperatur, 15° und darunter, eine spontane Umwandlung erleidet³⁾. Wenn das Dihydrat in offenen Gefäßen oder in zugeschmolzenen Glasröhrchen aufbewahrt wird, bemerkt man, daß die Kristalle nach einigen Tagen klebrig werden, und nach 1—2 Monaten sind alle Kristalle zu einer klaren, ziemlich leichtbeweglichen Flüssigkeit zerflossen. Nachweisbare Zersetzungsprodukte sind Phosphorsäure und phosphorige Säure. Der Grad der Zersetzung läßt sich einfach durch jodometrische Titration der phosphorigen Säure ermitteln. Man

¹⁾ Das von A. SÄNGER [Lieb. Ann. **232** (1885), 1] beschriebene Hydrat $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist nach JOLY [Compt. rend. **101** (1885), 1058; **102** (1886), 110, 760] sowie ROSENHEIM [Ber. **41** (1908), 2708] keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge der beiden anderen Formen.

²⁾ Compt. rend. **102** (1886), 110, 760.

³⁾ Eine verdünnte, wäßrige Lösung der Unterphosphorsäure wird sehr langsam zu phosphoriger Säure und Orthophosphorsäure hydrolysiert. Entgegen den Angaben in Hand- und Lehrbüchern muß also eine verdünnte wäßrige Lösung als weit beständiger als die festen Formen betrachtet werden.

findet, daß etwa 95% der Unterphosphorsäure in phosphorige Säure und Phosphorsäure übergegangen sind.

Von größerem Interesse ist die Umwandlung der kristallwasserfreien Säure. Sie erfolgt viel schneller als die des Dihydrats: binnen einem bis höchstens 5 Tagen zerfließen die Kristalle zu einer hochviskosen, farb- und geruchlosen Flüssigkeit. Beim Abkühlen im Kohlensäure-Aceton-Kältebad erstarrt diese zu einem festen Glas, ohne Kristalle zu bilden.

Durch besondere Versuche habe ich mich davon überzeugt, daß die Entwässerung nichts direkt mit der Umwandlung zu tun hat. Wenn nämlich die wasserfreie Säure unmittelbar nach der Entwässerung in Wasser gelöst wird, gibt die wäßrige Lösung die üblichen Reaktionen auf Unterphosphorsäure, und die Lösung enthält nur eine geringe Menge (etwa 0,1%) des Phosphors in mit Jod titrierbarer Form.

Der Vorgang vollzieht sich, wie zahlreiche Versuche an verschiedenen Präparaten gezeigt haben, ohne jegliche Gewichtsveränderung. Das Umwandlungsprodukt, das wir im folgenden mit X bezeichnen, löst sich in Wasser unter kräftiger Wärmeentwicklung. Die wäßrige Lösung gibt, sofort geprüft, die Reaktionen auf phosphorige Säure (Reduktion von Silbernitrat und von Sublimatlösung, schnelle Entfärbung von Jodlösung in bicarbonatalkalischer Lösung), Orthophosphorsäure (Mg-Mixtur, Molybdänlösung, gelbe Fällung mit Silbernitrat — die Gelbfärbung geht jedoch nach einigen Sekunden wegen der einsetzenden Reduktion von Silbernitrat durch phosphorige Säure in Schwarz über —) und Pyrophosphorsäure (Fällung mit Zinkacetat in essigsaurer Lösung und mit Luteokobaltchlorid). Auch in Alkohol löst sich X unter Wärmeentwicklung, beim Verdünnen mit Wasser lassen sich ebenfalls die ebengenannten drei Säuren nachweisen.

In Aceton löst sich die Substanz unter kräftiger Wärmeentwicklung und Braunfärbung. Nach Entfernen des überschüssigen Acetons im Vakuum über Phosphorpentoxyd hinterbleibt eine hochviskose, schwarzbraune Flüssigkeit. Mehrere, hier nicht näher angeführte analytische Befunde zeigten, daß das Produkt X beim Behandeln mit Aceton wenigstens teilweise eine Kondensation mit Aceton eingeht. Es ist ja bekannt, daß die unterphosphorige Säure Kondensationsprodukte mit Aceton bildet.

Das Produkt X ist in Eisessig ohne nachweisbare Wärmeentwicklung löslich, in Äther und in Kohlenwasserstoffen unlöslich.

Das Verhalten gegen Wasser und Alkohol wurde auch in quantitativer Hinsicht untersucht. Es galt dabei, nebeneinander die Mengen von phosphoriger Säure, Orthophosphorsäure und Pyrophosphorsäure zu bestimmen. Von den drei Säuren ist die erste einfach und genau durch Titration mit Jod bestimmbar¹⁾. Die Pyrophosphorsäure läßt sich von den beiden übrigen Säuren durch Ausfällen als Zinkpyrophosphat in essigsaurer Lösung abtrennen. Nach den Erfahrungen von KIEHL und HANSEN²⁾ erhält man dabei oft zu hohe Werte. Ich fand, daß es von Wichtigkeit ist, die Wasserstoffionenkonzentration durch geeignete Pufferung festzulegen. Mein endgültiges Verfahren war folgendes:

10—30 cm³ der gegen Methylrot neutralen Versuchslösung wurden mit 40 cm³ Acetatpuffer (0,1 normal in bezug auf freie Essigsäure und 0,2 molar in bezug auf Natriumacetat) und 2—3 cm³ 0,5 m-Zinkacetatlösung versetzt. Nach etwa 5 Minuten wurde das Zinkpyrophosphat in der Zentrifuge abgeschleudert und dann einmal mit etwa 20 cm³ Acetatpuffer, verdünnt mit 20 cm³ Wasser, gewaschen. Das wiederum abzentrifugierte Pyrophosphat wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und im Wasserbade während etwa 12 Stunden zur Orthophosphorsäure hydratisiert. Der Phosphor wurde dann nach NEUMANN bestimmt.

Die im Zentrifugat zurückbleibende Orthophosphorsäure wurde mit Mg-Mixtur ausgefällt. Nach einigen Stunden wurde der Niederschlag abfiltriert und nach dem Auswaschen auf Phosphor nach NEUMANN analysiert. Tabelle 1 gibt einige Beleganalysen an reinen Pyro-

Tabelle 1

cm ³ 0,0499 m-Na ₄ P ₂ O ₇	mg P		cm ³ 0,0499 m-Na ₄ P ₂ O ₇	mg P	
	ber.	gef.		ber.	gef.
2,03	6,28	6,22	5,01	15,50	15,53
5,01	15,50	15,35	10,03	31,10	31,1

Tabelle 2

H ₃ PO ₃ mg P	H ₄ P ₂ O ₇ mg P		H ₃ PO ₄ mg P	
ber.	ber.	gef.	ber.	gef.
15,5	6,32	6,42	15,51	15,35
31,0	6,32	6,39	15,51	—
31,0	9,34	9,51	15,51	15,20
15,5	9,34	9,20	15,51	—
15,5	15,50	15,50	15,51	15,39

¹⁾ Zur Methodik vgl. P. NYLÉN, Svensk Kem. Tidskr. 48 (1936), 2.

²⁾ S. J. KIEHL u. V. C. HANSEN, Journ. Am. chem. Soc. 48 (1926), 2810.

phosphatlösungen wieder, Tabelle 2 Analysen an Lösungen, wo Pyrosäure, Orthosäure und phosphorige Säure gleichzeitig anwesend sind.

Tabelle 3 enthält die Hauptresultate der Analysen an Lösungen, die durch Behandlung von *X* mit Wasser bzw. Äthylalkohol erhalten waren. Die Zahlen in der Tabelle bedeuten den Phosphorgehalt in mg in dem angegebenen Volumen Versuchslösung. Die Ziffern I, II usw. beziehen sich auf verschiedene Präparate. *A* bedeutet, daß die Substanz *X* mit Wasser ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen behandelt und erst nach etwa 5–15 Minuten mit Natronlauge neutralisiert wurde. Bei *B* wurde *X* in kleinen Tropfen nach und nach unter Rühren in verdünnte Natronlauge eingeführt, bei *C* in mit Eiswasser gekühlte, bicarbonatalkalische Lösung ebenfalls in kleinen Tropfen unter Rühren. Bei *B*₁ wurde *X* in mit CO₂ gefüllten zugeschmolzenen Glasröhrchen während etwa 1 Stunde auf 75° erhitzt und dann mit Wasser wie bei *B* behandelt. Wie man sieht, führt diese Erhitzung keine Veränderung mit sich.

Die Zersetzung mit Äthylalkohol geschah folgendermaßen: Die Substanz *X* wurde tropfenweise zu etwa 5 cm³ abs. Alkohol zugesetzt. Die schweren Tropfen sanken zu Boden und schienen nur in dem Maße in Lösung zu gehen, als sie mit dem Alkohol reagierten. Nach 30 Minuten bei Präparat II und 3 Stunden bei Präparat III wurde die alkoholische Lösung in Wasser gegossen, das etwas verdünnte Natronlauge enthielt, die Lösung wurde dann schnell mit Natronlauge neutralisiert (Phenolphthalein) und mit Wasser auf 200 cm³ aufgefüllt.

Die so erhaltenen Lösungen wurden dann teils direkt auf Pyrophosphorsäure, Orthophosphorsäure und phosphorige Säure analysiert, teils nach vorhergehendem Erhitzen mit Salzsäure. In einigen

Tabelle 3

Verhalten von *X* gegen Wasser und Äthylalkohol

		Wasser							Alkohol	
		<i>A</i>		<i>B</i>			<i>B</i> ₁	<i>C</i>		
		II	III	I	II	III	II	IV	II	III
		10 cm ³	20 cm ³	20 cm ³	25 cm ³	20 cm ³	25 cm ³	20 cm ³	20 cm ³	20 cm ³
Analyse sofort nach Herstellung der Lösung	H ₃ PO ₄	5,6	20,9	5,5	8,1	9,6	9,7		14,1	11,3
	H ₄ P ₂ O ₇	4,4	17,3	4,7	8,5	10,0	9,6		10,9	8,1
	H ₃ PO ₃	10,8	43,5	10,1	16,6	21,9	20,0	6,8	10,7	9,2
Analyse nach Erhitzen mit HCl	H ₃ PO ₃	11,9	44,0	15,5	30,1	33,0	30,9	17,6	26,5	20,3
	H ₃ PO ₄	11,7	43,2	15,2	29,8	32,4	31,1			20,3
	P total	23,8	82,1?	30,8	60,5	66,4			54,0	

Fällen wurde auch der totale Gehalt an Phosphor (Oxydation mit Salpetersäure-Schwefelsäure nach NEUMANN) ermittelt.

Man findet aus den unteren Werten der Tabelle 3, daß nach dem Erhitzen mit Salzsäure der Phosphor zur Hälfte als phosphorige Säure, zur anderen Hälfte als Orthophosphorsäure vorliegt. Die Tabelle zeigt weiter, daß im Falle *A* (Auflösung von *X* in saurer Lösung) das Produkt *X* nahezu vollständig in phosphorige Säure und Pyro- + Orthosäure zerfällt. Im Falle *B* und *C* (Auflösung von *X* in neutraler oder alkalischer Lösung) aber beobachtet man eine deutliche Differenz der Menge an phosphoriger Säure vor und nach dem Erhitzen mit Salzsäure. Auch in diesem Falle ist jedoch die als phosphorige Säure vorliegende Phosphormenge im großen und ganzen gleich der als Ortho- + Pyrophosphorsäure vorliegenden. Hieraus ist zu schließen, daß im Falle *B* und *C* ein nicht unbedeutender Teil (33—45% im Falle *B* und nicht weniger als 61% im Falle *C*) des Phosphors in einer neuen Bindungsform vorliegt. In saurer Lösung wird diese neue Verbindung, im folgenden mit *Y* bezeichnet¹⁾, zu phosphoriger Säure und Ortho- + Pyrophosphorsäure hydrolysiert. Versuche, auch in größerem Maßstab, *Y* als Metallsalz zu isolieren, waren erfolglos²⁾.

In besonderen Versuchen wurde festgestellt, daß es sich bei *Y* nicht um unveränderte Unterphosphorsäure handeln kann. Denn diese wird bei der hier benutzten Analysenmethode nahezu quantitativ zusammen mit der Pyrosäure als Zinkhypophosphat ausgefällt. Es würde dann der Zinkniederschlag nach längerem Erhitzen mit Salzsäure die Reaktionen auf phosphorige Säure geben, was aber nicht der Fall war: In einem Versuch enthielt der Zinkniederschlag nur 0,08 mg dreiwertigen Phosphor auf etwa 15 mg totalen P. Weiter zeigt *Y* ganz andere Hydrolysengeschwindigkeit als die Unterphosphorsäure.

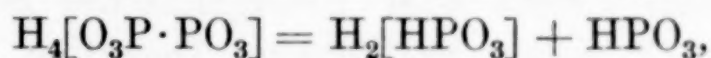
In 1 n-HCl wird *Y* bei Zimmertemperatur in einigen Minuten quantitativ hydrolysiert. Eine 0,04 molar neutrale Lösung des Produkts *X* — die etwa 50% der totalen Phosphormenge in Form der neuen Verbindung *Y* enthält — mit dem gleichen Volumen 0,1 n-HCl versetzt (was einer Azidität von der Größenordnung $p_H \sim 2$ entspricht), ist innerhalb 10 Minuten bei 25° zu 24% hydrolysiert. Zum Vergleich sei erwähnt, daß eine verdünnte, 0,63 n-HCl

¹⁾ Der Einfachheit halber nehmen wir hier an, daß es sich nur um eine Verbindung handelt.

²⁾ Anscheinend zeigen die Salze von *Y* etwa dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die der phosphorigen Säure.

enthaltende Lösung von Unterphosphorsäure nach 3tägigem Stehen bei Zimmertemperatur nur zu 2% in phosphorige Säure und Orthophosphorsäure hydrolysiert war. — In neutraler Lösung ist die Verbindung Y ziemlich beständig: die Hydrolyse betrug in einem Falle bei einer gegen Phenolphthalein eben farblosen Lösung ($p_H \sim 8$) nach 19tägigem Stehen bei Zimmertemperatur 27%. In stark alkalischer Lösung wird die Hydrolysegeschwindigkeit wieder größer: in 0,2 n-NaOH waren nach 18 Stunden bei Zimmertemperatur 57% zersetzt.

Wie sind nun die hier beschriebenen Tatsachen strukturechemisch zu verstehen? Auf Grund früherer Untersuchungen¹⁾ erteilen wir der Unterphosphorsäure die symmetrische Strukturformel $H_4[O_3P \cdot PO_3]$ mit den beiden Phosphoratomen direkt aneinander gebunden. Die zunächst naheliegende Annahme, daß die Umwandlung der Unterphosphorsäure in einer Spaltung in phosphorige Säure und Metaphosphorsäure besteht, etwa nach der Gleichung



ist mit folgenden Tatsachen nicht vereinbar:

1. Molekulargewichtsbestimmungen in Eisessig ergaben mit der Konzentration stark ansteigende Werte; der auf die Konzentration Null extrapolierte Wert beträgt etwa 210, ein Wert, der größer ist als der für die ungespaltene Säure berechnete (162). Bei Spaltung in phosphorige Säure und Metaphosphorsäure würde man einen Wert von etwa 80 erwarten, vorausgesetzt, daß die Metasäure sich nicht polymerisiert. Eine derartige Polymerisation ist aber ausgeschlossen, denn die wäßrige Lösung gibt keine Fällung mit Eiweiß.

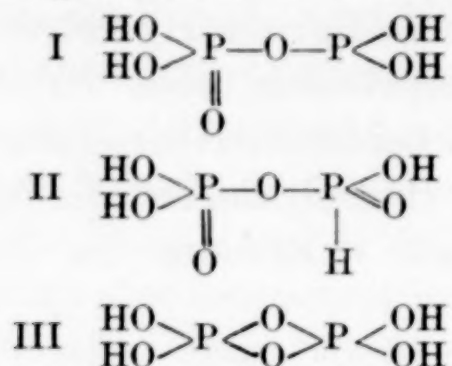
2. Die phosphorige Säure ist in Äther sehr leicht löslich. Beim Schütteln von X mit abs. Äther geht aber keine Säure und überhaupt keine schwerflüchtige Substanz in die Ätherphase über.

3. Das Verhalten von X gegen Wasser und Alkohol. Wie oben erwähnt (Tabelle 3), erhält man je nach den Bedingungen z. B. variierende Mengen an phosphoriger Säure. Das könnte nicht der Fall sein, wenn die phosphorige Säure in X fertig gebildet vorliegt.

Besonders das Verhalten gegen Wasser und Alkohol deutet darauf hin, daß das Zerfließen der Unterphosphorsäure mit einer Umlagerung in eine isomere Säure oder in ein Gemisch

¹⁾ P. NYLÉN u. O. STELLING, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 169; **218** (1934), 301.

mehrerer isomerer Säuren verbunden ist. Abgesehen von wenig wahrscheinlichen Formeln mit peroxydartigen Bindungen wollen wir hier folgende Strukturmöglichkeiten in Betracht ziehen:



Alle diese Formeln sind früher von verschiedenen Forschern als Strukturformeln für die gewöhnliche Unterphosphorsäure vorgeschlagen worden. Der der Formel I entsprechende Äthylester ist bekannt¹⁾. Er stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die mit Wasser bzw. Alkohol unter Sprengung der Bindung P—O—P heftig reagiert.

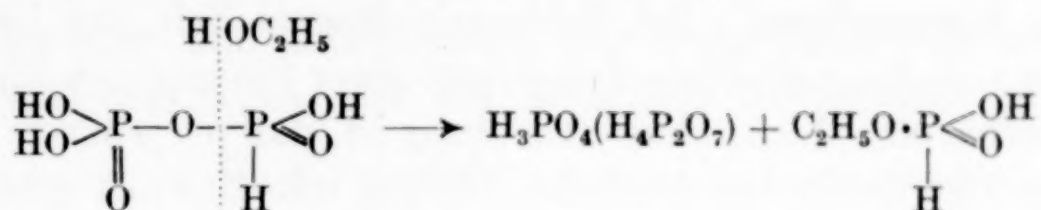
Es schien mir daher lohnend, das Verhalten von X gegen Diazomethan zu untersuchen, in der Hoffnung, aus den Eigenschaften des dabei entstehenden Esters oder Estergemisches Schlüsse auf die Konstitution von X ziehen zu können. Derartige Versuche waren jedoch erfolglos: das mit einer ätherischen Diazomethanlösung überschichtete Produkt X reagiert sehr träge (kaum merkbare Gasentwicklung) mit Diazomethan. Lösungsmittel für X, wie Alkohol und Aceton, sind aus den oben angeführten Gründen ausgeschlossen. Die Reaktionsträgheit kann übrigens nicht ausschließlich auf der Unlöslichkeit von X in Äther beruhen. Denn andere in Äther unlösliche Säuren, wie unterphosphorige Säure, Kakodylsäure, reagieren nach eigens angestellten Versuchen sehr heftig mit einer ätherischen Diazomethanlösung.

In Formel III enthält jedes P-Atom ein freies Valenzelektron, weshalb eine Verbindung mit dieser Formel ziemlich instabil sein müßte. Hierzu kommt, daß in Formel III ein eigenartiger Ring von 4 Atomen vorliegt, in dem vermutlich beträchtliche Spannungen auftreten sollten. Aus diesen Gründen wollen wir in der folgenden Diskussion Formel III als wenig wahrscheinlich beiseitelassen.

Formel I enthält ein dreiwertiges Phosphoratom, das aller Erfahrung nach mit Jod reagieren müßte, weshalb diese Formel nicht gut für die gegen Jod resistente Verbindung Y paßt. Als wahrscheinlichste Formel für Y bleibt somit Formel II übrig. Ob diese auch dem ursprünglichen Umwandlungsprodukt X zukommt, ist nach den

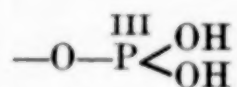
¹⁾ A. E. ARBUSOW u. B. A. ARBUSOW, Journ. prakt. Chem. **130** (1931), 114.

vorliegenden Untersuchungen schwieriger zu entscheiden. Das Verhalten von *X* gegen Alkohol spricht wenigstens gegen die Annahme, daß *X* ausschließlich die Verbindung mit der Struktur II enthält. Die Analysendaten in Tabelle 3 zeigen nämlich, daß bei der Umsetzung mit Alkohol beinahe die Hälfte der Phosphormenge von Anfang an in fünfwertiger Form als Phosphorsäure und Pyrophosphorsäure vorliegt. Gemäß der Reaktionsformel

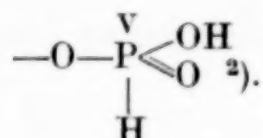


müßte dann als zweite Komponente (wenn keine Nebenreaktionen stattfinden) Monoäthylphosphit entstehen. Diese Verbindung verbraucht aber kein Jod¹⁾ in bicarbonatalkalischer Lösung. Meine Versuche ergaben im Gegenteil einen beträchtlichen Jodverbrauch, etwa 40% des totalen „dreiwertigen“ Phosphors.

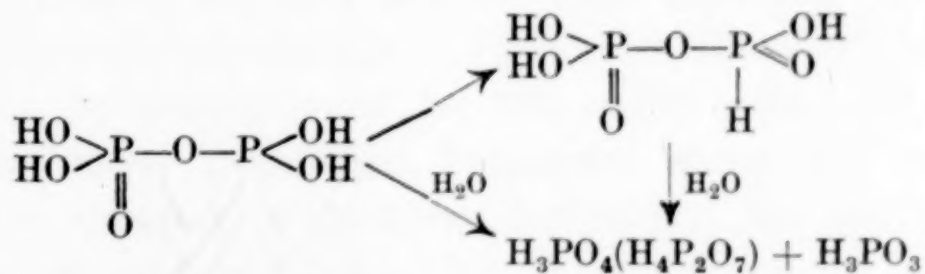
Die in die Formel I eingehende Atomgruppe



ist bekanntlich instabil und erleidet leicht eine tautomere Umlagerung zu der Gruppe



Vorausgesetzt, daß dem primären Umwandlungsprodukt *X* die Formel I zukommt, kann man sich vorstellen, daß beim Auflösen von *X* in Wasser zwei Vorgänge gleichzeitig oder nacheinander ablaufen, nämlich die Tautomerisation und die Hydrolyse:



Nimmt man nun an, daß in saurer Lösung die Hydrolyse vorherrschend ist, in neutraler und alkalischer Lösung dagegen die beiden Vorgänge mit größenordnungsmäßig gleicher Geschwindigkeit ablaufen, so werden die Zahlen in Tabelle 3 verständlich.

¹⁾ P. NYLÉN, Svensk Kem. Tidskr. 48 (1936), 2.

²⁾ A. ARBUSOW, Chem. Zbl. 1906 II, 748, 1639.

Die vorliegenden Versuche über das Verhalten von *X* gegen Alkohol erlauben keine nähere Diskussion der strukturellen Verhältnisse bei diesem Vorgang. Vor allem wäre es von Interesse, die Hydrolysegeschwindigkeit der alkoholischen Lösung unter verschiedenen Umständen zu studieren.

Alles hinsichtlich der Umwandlung bisher Gesagte bezieht sich ausschließlich auf die bei gewöhnlicher Temperatur eintretende spontane Umwandlung. Bei Erhitzung längere Zeit auf 100° tritt die schon von JOLY studierte Zersetzung unter Bildung von Phosphorwasserstoffen ein. Nicht ohne Bedeutung ist, daß die wäßrige Lösung der Zersetzungsprodukte deutliche Fällung mit Eiweiß gibt.

Zusammenfassung

Sowohl die kristallwasserhaltige Unterphosphorsäure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, als auch die kristallwasserfreie Säure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ erleidet schon bei Zimmertemperatur eine chemische Umwandlung. Es wird gezeigt, daß die kristallwasserfreie Säure dabei in eine isomere Säure oder in ein Gemisch isomerer Säuren umgelagert wird. Die wahrscheinlichen Strukturformeln dieser Isomeren werden diskutiert.

Die chemischen Vorgänge beim Auflösen des Umwandlungsprodukts in Wasser und in Alkohol werden untersucht und erörtert.

Upsala, Medizinisch-chemisches Institut und Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1936.

Kompakt-disperses Eisen(3)-hydroxyd

Bemerkung zu der Mitteilung von A. Krause und S. Krzyżański: Die Struktur und katalytischen Eigenschaften kristallisierter Eisen(3)-hydroxyde, die ein amorphes Röntgenbild geben¹⁾

Von H. W. KOHLSCHÜTTER und H. NITSCHMANN

A. KRAUSE und S. KRZYŻAŃSKI beschreiben Kristalle von Eisen(3)-hydroxyd, die röntgenographisch amorph sind. Sie bemerken dazu: „Die Tatsache, daß wohlausgebildete Kristalle ein amorphes Röntgenbild geben, steht unseres Wissens in der anorganischen Chemie ganz vereinzelt da“. Sie vergleichen ihren Befund mit den bekannten Kristallen von Eiweißkörpern, die ebenfalls keine Röntgeninterferenzen verursachen. Zur Kennzeichnung ihrer Substanzen führen sie Versuche mit der von A. KRAUSE eingeführten Silberferritsynthese, außerdem einige Zahlen über die katalytische Wirksamkeit bei der Wasserstoffperoxydzersetzung an. Sie bezeichnen das den Kristallen zugrundeliegende Eisen(3)-hydroxyd als zum Orthohydroxydtypus gehörig.

Zu den Versuchen ist folgendes zu sagen:

1. Unter den angegebenen Bedingungen²⁾ entstehen, wie teilweise bekannt ist³⁾ und wie wir noch einmal bestätigen konnten, Kaliumferrite. Bei 165° bilden sich hellbraune sechsseitige Täfelchen, bei etwa 200° quadratische, schwach grünliche und durchsichtige Plättchen, die sich bei weiterem Einengen der Lauge in grünliche Oktaeder verwandeln. „Tiefbraune Oktaeder“ beobachteten wir in dem Reaktionsgemisch bei 200—240° nicht. Die beiden in der Alkalischmelze grünlichen Präparate waren mit wasserfreiem Alkohol als olivgrüne Substanzen isolierbar. Sie gaben Röntgenogramme mit scharfen Linien. Mit Wasser, schon mit der Feuchtigkeit der Luft, setzten sie sich rasch zu braunen Hydroxydpseudomorphosen um, die nach dem Auswaschen den von A. KRAUSE und

¹⁾ A. KRAUSE, S. KRZYŻAŃSKI, Z. anorg. u. allg. Chem. **227** (1936), 417.

²⁾ Einwirkung von heißer konzentrierter Kalilauge auf Eisen(3)-hydroxyd.

³⁾ GMELIN's Handbuch, Band Eisen (B), S. 913.

S. KRZYŻAŃSKI angegebenen geringen Alkaligehalt besaßen und röntgenographisch amorph waren. Diese äußerlich kristallisierten Hydroxyde sind also keine primären Kristallisationsprodukte. Sie gehören in die große Reihe der Eisen(3)-hydroxydpseudomorphosen, die in der anorganischen Chemie nicht vereinzelt dastehen. Damit wird zunächst auch der Vergleich mit den Kristallen eiweißartiger Körper überflüssig.

Scharfe Eisen(3)-hydroxydpseudomorphosen geben außer den Natrium- und Kaliumferriten die folgenden kristallisierten Verbindungen¹⁾: Eisen(3)-sulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; saures Eisen(3)-sulfat, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{H}[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; das Pyridinsalz dieses sauren Eisen(3)-sulfats; basisches Natrium-Eisen(3)-sulfat, $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; Caesium-Eisen-Alaun, $\text{CsFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Die aus den Ferriten entstehenden Hydroxyde nehmen gegenüber den aus den Sulfaten entstehenden Hydroxyden eine gewisse Sonderstellung ein, weil sie bei der Umsetzung verhältnismäßig lang der alternden Einwirkung von Alkali ausgesetzt sind.

Es soll mit dem Hinweis darauf, daß es sich bei den zur Diskussion stehenden Hydroxyden „nur“ um Pseudomorphosen handelt, nicht gesagt werden, daß sie deswegen uninteressante Substanzen darstellen. Die pseudomorphe Beschaffenheit von Eisen(3)-hydroxyden ist in vielen Fällen der sichtbare Ausdruck für besondere Strukturverhältnisse auch im Innern der Pseudomorphose. H. W. KOHLSCHÜTTER und H. SIECKE haben dies an dem besonders günstigen Beispiel desjenigen Hydroxyds gezeigt, welches durch Umsetzung von kristallisiertem wasserfreiem Eisen(3)-sulfat in Ammoniaklösung entsteht und sehr scharfe Pseudomorphosen nach Eisen(3)-sulfat bildet²⁾. Es hat das Aussehen einer selbständig kristallisierten Substanz, ist aber röntgenographisch amorph. Das ist verständlich, denn auch dieses Hydroxyd ist ein Fällungsprodukt. Nur wird es in einer sehr schmalen Reaktionszone am Eisen(3)-sulfatkristall (also topochemisch) gefällt, in welcher es nicht dieselbe Beweglichkeit wie bei der Fällung aus Eisen(3)-salzlösungen hat. Dadurch haben seine Strukturelemente mehr Gelegenheit zur chemischen

¹⁾ Nach Versuchen von H. SIECKE, Dissertation Freiburg i. Br. 1935. Die Eigenschaften der hier aufgezählten Pseudomorphosen werden in einer besonderen Mitteilung beschrieben.

²⁾ H. W. KOHLSCHÜTTER, H. SIECKE, Z. Elektrochem. **41** (1935), 851; Zusammenfassung S. 860. Vgl. H. W. KOHLSCHÜTTER, L. SPRENGER, H. SIECKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **213** (1933), 189.

Verknüpfung, und es entsteht im Gegensatz zu dem aus Lösungen gefällten gelartigen Hydroxyd ein verfestigtes, starres Hydroxydgerüst, sog. kompakt-disperses Eisen(3)-hydroxyd. Beide Hydroxydarten gehören aber immer noch zu demselben Typ von Eisen(3)-hydroxyden.

Der feinere Bildungsmechanismus der verschiedenen Eisen(3)-hydroxydpseudomorphosen ist verschieden. Das Prinzip ihrer Bildung bleibt jedoch vergleichbar.

2. Die Benutzung der Wasserstoffperoxydzersetzung bei Strukturuntersuchungen an kompakt-dispersen (pseudomorphen) Eisen(3)-hydroxyden bedarf ganz besonderer Vorsichtsmaßregeln¹⁾. Dies geht aus dem katalytischen Verhalten des sehr rein und leicht reproduzierbar herzustellenden Hydroxyds aus kristallisiertem Eisen(3)-sulfat hervor. Hier spielen u. a. folgende Faktoren mit, ohne deren Berücksichtigung keine genauen Aussagen über feinere strukturelle Unterschiede von Hydroxydpräparaten gemacht werden können: der Sättigungszustand in bezug auf Wasser, der Verteilungszustand, der Reinheitsgrad und das Alter des Hydroxyds, die Veränderungen des Hydroxyds unter der Einwirkung des an ihm sich zersetzenden Wasserstoffperoxyds.

Es ist an sich nicht auffallend, daß die „kristallisierten“ Hydroxyde von A. KRAUSE und S. KRZYŻAŃSKI um so „besser katalysieren, je mehr sie zerpulvert werden“. Dies entspricht der Erwartung. Daß sich die Aktivität der Präparate der Aktivität von gefälltem Orthohydroxyd andeutungsweise nähert, würde mit ihrer sekundären Bildungsweise übereinstimmen. Beispiele pseudomorpher Hydroxyde, deren Aktivität auffallenderweise durch Zerpulvern vermindert wird, haben V. KOHLSCHÜTTER und H. NITSCHMANN²⁾ (Kupferhydroxyd aus Schönit und Oxalat) und H. W. KOHLSCHÜTTER und H. SIECKE²⁾ (Eisen(3)-hydroxyd aus Eisen(3)-sulfat) beschrieben und diskutiert.

Wir glauben, daß A. KRAUSE und Mitarbeiter gegenwärtig mit einem gewissen Recht versuchen, das Wesen der verschiedenen

¹⁾ Beschreibung einer dazu benutzten Apparatur: H. W. KOHLSCHÜTTER, H. SIECKE, Z. Elektrochem. **39** (1933), 617. Beschreibung der mit dieser Apparatur ausgeführten Versuche: H. W. KOHLSCHÜTTER, H. SIECKE, Z. Elektrochem. **41** (1935), 851.

²⁾ V. KOHLSCHÜTTER, H. NITSCHMANN, Helvetica chimica acta **14** (1931), 1215, besonders S. 1235. H. W. KOHLSCHÜTTER, H. SIECKE, Z. Elektrochem. **41** (1935), 851, besonders S. 857.

Eisen(3)-hydroxyde mit Hilfe einfacher konstitutionschemischer Vorstellungen zu beschreiben. Gleichzeitig scheint es uns aber notwendig, daß dabei die allgemeinen Erfahrungen mit herangezogen werden, welche über die Besonderheiten der chemischen Reaktionsweise von diskret-dispersen und von kompakt-dispersen Stoffen¹⁾ vorliegen. Solche Stoffe erfordern sehr oft besondere Versuche darüber, wie weit die angewandten Reaktionen wirklich Aussagen über Strukturverhältnisse im Gebiet molekularer oder makromolekularer Dimensionen zulassen und wie weit das chemische Verhalten nicht schon durch Vorgänge an Teilchen viel größerer Dimensionen bestimmt wird.

Darmstadt, Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule²⁾.

Bern, Chemisches Institut der Universität³⁾.

¹⁾ Die Unterscheidung von diskret-dispersen und kompakt-dispersen Stoffen wird in einer demnächst erscheinenden Mitteilung (Koll.-Ztschr.) erklärt und begründet.

²⁾ H. W. KOHLSCHÜTTER.

³⁾ H. NITSCHMANN.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1936.

Das Atomgewicht des Wolframs

Analyse des Wolframhexachlorids

Von O. HÖNIGSCHMID und W. MENN¹⁾

Mit 2 Figuren im Text

Der heute international gültige Atomgewichtswert des Wolframs $W = 184,0$ findet sich schon in der ersten Tabelle der früheren internationalen Atomgewichtskommission aus dem Jahre 1903 und ist seither 33 Jahre unverändert geblieben. In dieser langen Zwischenzeit ist nur eine Untersuchung über dieses Atomgewicht ausgeführt worden und zwar von E. F. SMITH und F. F. EXNER²⁾ im Jahre 1904, deren Ergebnis den internationalen Wert bestätigte, so daß der Anschein erweckt werden könnte, als ob dieser Wert besonders gut gesichert sei und die moderne Atomgewichtsforschung seine Überprüfung für unnötig gehalten hätte. Diese Annahme wäre aber völlig falsch. Die erste internationale Kommission tat lediglich einen glücklichen Griff, als sie unter den ihr für diese Konstante zur Verfügung stehenden, untereinander recht abweichenden, in keinem Fall besonders vertrauenswürdigen Werten gerade jenen wählte, der, wie wir heute wohl mit Recht annehmen dürfen, der Wahrheit sehr nahe kommt. Da die einzige seither ausgeführte Nachprüfung ihn bestätigte, lag zu einer Änderung kein Anlaß vor. Erst in jüngster Zeit drängte sich die Notwendigkeit einer solchen Nachprüfung auf, als es 1930 F. W. ASTON³⁾ mit seinem verbesserten Massenspektrographen durch Benutzung von Wolfram-Hexacarbonyl gelungen war, ein gutes Massenspektrum des Wolframs zu erhalten, dessen Auswertung ergab, daß dieses Element 4 Isotope mit den Massen 182, 183, 184 und 186 und den bezüglichen Häufigkeiten von 22,6, 17,3, 30,2 und 29,9 enthalte. Er berechnet daraus unter der sehr wahrscheinlichen Annahme, daß der Packungsanteil gleich Null sei, und unter Benutzung des Umrechnungsfaktors von MECKE und CHILDS

¹⁾ Dissertation von W. MENN, Universität München, 1936.

²⁾ E. F. SMITH u. F. F. EXNER, Chem. News. 90 (1904), 37, 49, 66; Journ. Am. chem. Soc. 26 (1904), 1082.

³⁾ F. W. ASTON, Nature 126 (1930), 913.

das chemische Atomgewicht zu $W = 183,93$, ein Wert, der jenem der internationalen Tabelle sehr nahekommt.

Eine kritische Betrachtung jener Untersuchungen, die zur Festlegung dieses Atomgewichtes führten, zeigt, daß es vornehmlich zwei Schwierigkeiten waren, die sich einer befriedigenden Lösung dieses Problems in den Weg stellten. Sie betreffen einmal die Gewinnung vollkommen reiner Wolframverbindungen, namentlich deren Befreiung von den hartnäckigsten Begleitern des Wolframs, von Eisen, Mangan und Molybdän, zum anderen die richtige Wahl des Verhältnisses, aus dessen Messung das gesuchte Atomgewicht abgeleitet werden könnte. Angesichts der geringen Zahl von Wolframverbindungen, die so gut definiert sind, daß sie sich zu einer genauen Analyse eignen würden, hat man immer wieder versucht, durch die Bestimmung des einfachen Verhältnisses $W : \text{WO}_3$, sei es durch Oxydation des Metalles, sei es durch Reduktion des Trioxyds, das gesuchte Atomgewicht zu fassen. So einfach diese Reaktionen erscheinen, die das Atomgewicht des Wolframs in direkte Beziehung zur primären Sauerstoffbasis bringen, so führte doch ihre praktische Ausführung durch verschiedene Forscher zu so verschiedenen Werten, daß die Brauchbarkeit der Reduktions-Oxydationsmethode überhaupt in Frage gestellt wird. So finden R. SCHNEIDER¹⁾, J. DUMAS²⁾, J. PERSOZ³⁾ und schließlich F. E. SMITH und F. F. EXNER⁴⁾ nach dieser Methode übereinstimmend den Wert 184, hingegen M. E. PENNINGTON und F. E. SMITH⁵⁾ 184,9, W. L. HARDIN⁶⁾, der die Methode auf ihre Brauchbarkeit untersuchen wollte, Werte zwischen 183,5 und 185,0. Die möglichen Fehlerquellen der Methode, die für die abnormen Abweichungen der Messungsergebnisse verantwortlich zu machen sind, wurden wiederholt diskutiert, ohne daß eine befriedigende Erklärung und damit eine Möglichkeit zu ihrer Beseitigung gefunden worden wäre. Dabei scheint aber eine Vorbedingung von prinzipieller Bedeutung bisher überhaupt nicht die genügende Beachtung gefunden zu haben. Will man nämlich mit dieser Methode eine genügende Genauigkeit erzielen, dann müssen vor allem die Wägungen von Metall und Trioxyd im Vakuum vorgenommen werden, was bisher niemals geschehen ist. Angesichts der

¹⁾ R. SCHNEIDER, Journ. prakt. Chem. **50** (1850), 152; [2] **53** (1896), 288.

²⁾ J. DUMAS, Lieb. Ann. **105** (1858), 85; **113** (1860), 23.

³⁾ J. PERSOZ, Z. analyt. Chem. **3** (1864), 260.

⁴⁾ F. E. SMITH u. F. F. EXNER, l. c.

⁵⁾ F. E. SMITH u. M. E. PENNINGTON, Z. anorg. Chem. **8** (1895), 198.

⁶⁾ W. L. HARDIN, Journ. Am. chem. Soc. **19** (1897), 657; **21** (1899), 1017.

großen Differenz der spezifischen Gewichte der beiden Substanzen, 19,3 bzw. 7,16, ist natürlich ihr Volum bzw. ihre Oberfläche sehr verschieden groß und damit auch die Menge der adsorbierten Luft, wodurch wiederum die festgestellten Gewichte von Ein- und Auswaage in sehr verschiedener, nicht kontrollierbarer Weise beeinflusst, d. h. verfälscht werden.

Die einzige im Laufe dieses Jahrhunderts ausgeführte Untersuchung über dieses Atomgewicht stammt von SMITH und EXNER¹⁾. Die beiden Forscher verwendeten zwei Methoden, und zwar die Hydrolyse des reinen Hexachlorids, die zu dem gemessenen Verhältnis $WCl_6:WO_3$ führt, und die Oxydation des Metalls zu Trioxyd, d. h. wiederum die Bestimmung des klassischen Verhältnisses $W:WO_3$. In sehr guter Übereinstimmung ergaben die beiden Verfahren die Werte 184,09 bzw. 184,08.

Angesichts der Sorgfalt, die auf die Herstellung des reinen Ausgangsmaterials aufgewendet wurde, und angesichts der großen Zahl von gut übereinstimmenden Einzelbestimmungen verdient diese Untersuchung besondere Berücksichtigung.

Nach der ersten Methode wurde das gewogene Hexachlorid mit Wasser hydrolysiert, nach dem Abdampfen mit konzentrierter Salpetersäure der Rückstand zu Trioxyd verglüht und gewogen. Prinzipiell ergibt sich die Frage, ob es überhaupt möglich ist, in dieser Weise aus dem Hexachlorid ein vollkommen chlorfreies Trioxyd zu erhalten. Wir möchten es bezweifeln und dabei auf die Erfahrungen verweisen, die man bisher mit dieser Methode beim Studium des Atomgewichts des Tantals gemacht hat. Dort hatte man festgestellt, daß das Tantalsäuregel in chlorionhaltigen Lösungen letzteres so stark absorbiert, daß es nicht einmal durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure vollständig ausgetrieben werden kann. Ob nun hierzu ein Abdampfen mit Salpetersäure und Verglühen bei einer unterhalb des Verdampfungspunktes des Trioxyds liegenden Temperatur ausreicht, ist sehr die Frage, die noch nicht überprüft worden ist. Hält aber das Trioxyd, das durch Hydrolyse des Hexachlorids entstanden ist, Chlor zurück, dann muß ein zu hohes Atomgewicht gefunden werden.

Nicht einwandfrei erscheint uns auch die Art und Weise, in welcher die beiden Forscher ihre Hexachloridproben ausgewogen haben. Sie verwahren ihren Vorrat an Chlorid in einem Wägeglase, dem sie Proben für ihre Einzelbestimmungen entnehmen und deren Gewicht sie jeweils durch Wägung des Vorratsgefäßes feststellen.

¹⁾ E. F. SMITH u. F. F. EXNER, l. c.

Hier wird doch offensichtlich keine Rücksicht auf die unleugbare Hygroskopizität des Hexachlorids genommen. Ein Feuchtigkeitsgehalt des Salzes bedingt aber natürlich wieder eine Erhöhung des Atomgewichtes. Wir können deshalb diese Methode keineswegs als besonders vertrauenswürdig ansehen, so lange nicht der Beweis gelingt, daß ein vollkommen chlorfreies Trioxyd zur Auswaage gelangt und so lange nicht das Hexachlorid selbst unter absolutem Ausschluß feuchter Laboratoriumsluft zur Wägung gebracht wird.

Nach der zweiten Methode wurde das durch Hydrolyse des Hexachlorids erhaltene Oxyd mit Wasserstoff reduziert und das gewogene Metall wieder durch Erhitzen in Luft oxydiert. Die Autoren stellten zunächst fest, daß die Reduktionsmethode, die von Oxyd ausgeht, das zu Metall reduziert wird, für die Atomgewichtsbestimmung unbrauchbar ist, da, wie schon DUMAS festgestellt hat, der entweichende Wasserdampf feinverteilte Substanzpartikel mitreißt, weshalb sie sich auf die Anwendung der Oxydationsmethode beschränkten. Bei der Durchführung derselben fehlt aber der so wichtige Beweis, daß ein wirklich oxydfreies Metall zur Einwaage gebracht wurde. Dieser Beweis läßt sich nur durch Feststellung absoluter Gewichtskonstanz bei fortgesetztem Erhitzen im Wasserstoff feststellen, und auch dann wäre er nach unseren Erfahrungen in ähnlichen Fällen nicht absolut bindend. Enthält aber das Metall noch Spuren von Sauerstoff, dann bedeutet dies natürlich eine Erhöhung des Atomgewichtes.

Wenn deshalb vor kurzem der Referent in der neuesten Auflage von GMELIN's Handbuch zu dem Schluß kommt, „es unterliege keinem Zweifel, daß das Wolfram zu den Elementen gehört, deren Atomgewicht bis heute noch mit unzureichender Genauigkeit bestimmt ist,“ so können wir ihm nur zustimmen. Es wäre vielleicht möglich, durch ein systematisches Studium der bisher angewandten Methoden wenigstens einzelne der bisher erkannten Fehlerquellen zu vermeiden, doch bleibt es fraglich, ob es gelingen würde, die Methode so zuverlässig zu gestalten, als für den gewollten Zweck notwendig ist. Es erschien uns deshalb vorteilhafter, eine Nachprüfung dieses Atomgewichtes mittels einer neuen Methode vorzunehmen, die von vornherein vertrauenswürdig und fehlerfreier erscheint, als die bisher angewandten.

Zu den wenigen Verbindungen des Wolframs, die zuverlässig in einheitlicher Form erhalten werden können, gehört das Wolframhexachlorid. Darum ist auch dieses Salz bereits von anderer Seite

als Einwaage für die Atomgewichtsbestimmung verwendet worden. Allerdings wurde dabei, wenigstens soweit das Schrifttum reicht, niemals die direkte Analyse desselben nach klassischer Methodik durch Messung mit Silber versucht. Offenbar deshalb nicht, weil man rasch die Unmöglichkeit erkannte, in der Lösung des Salzes das Chlorion mit überschüssigem Silber in Form reinen Chlorsilbers quantitativ abzuscheiden. Es gelingt wohl, das Hexachlorid mit Ammoniak in Lösung zu bringen, die bei starker Verdünnung auch nach dem Ansäuern beliebig lange völlig klar bleibt, ohne daß eine Abscheidung von Wolframsäure eintritt, doch bei der Fällung mit überschüssigem Silber erscheint statt des käsigen Chlorsilbers ein feinverteilter weißer Niederschlag, der sich ungemein langsam absetzt und neben Chlorsilber auch Wolframsäure enthält. Der gleichen Erscheinung sind wir schon öfter begegnet, so bei den Untersuchungen über die Atomgewichte von Niob und Tantal. Dort gelang es uns, diese Schwierigkeit so weit zu überwinden, daß durch nephelometrische Titration der Pentahalogenide mit Silber das Atomgewicht genau und zuverlässig bestimmt werden konnte. Auf eine Wägung des Chlorsilbers, dessen quantitative Abscheidung einen Überschuß des fällenden Silberions voraussetzt, mußte allerdings in diesen Fällen verzichtet werden. Es handelte sich deshalb für uns darum, zunächst ein vollkommen reines Wolframhexachlorid darzustellen, es unter völligem Ausschluß feuchter Laboratoriumsluft zur sicheren Wägung zu bringen und eine Methode auszuarbeiten, die seine genaue nephelometrische Titration mit Silber ermöglicht.

Wir glauben, das gestellte Problem in befriedigender Weise gelöst zu haben, und das Ergebnis unserer Bestimmungen bestätigt das von ASTON auf Grund seiner massenspektroskopischen Daten berechnete Atomgewicht.

Reinigung des Ausgangsmaterials

Als Ausgangsmaterial diente sehr reines metallisches Wolfram von den Bayerischen Metallwerken in Dachau.

Es handelt sich zunächst darum, den hartnäckigsten Begleiter des Wolframs, das Molybdän, zu entfernen. Diese Frage war schon vor einer Reihe von Jahren in Gemeinschaft mit M. LINHARD studiert worden. Die für diesen Zweck zuerst von SMITH und PENNINGTON¹⁾ angeandte Methode, die von DEBRAY's²⁾ Beobachtung ausgeht, daß

¹⁾ F. E. SMITH u. M. E. PENNINGTON, Z. anorg. Chem. 8 (1895), 198.

²⁾ M. H. DEBRAY, Compt. rend. 46 (1855), 1098; 60 (1865), 820.

sich Molybdäntrioxyd im Chlorwasserstoffstrom leicht verflüchtigen läßt, wurde nachgeprüft und als unzureichend gefunden. Selbst nach tagelangem Erhitzen eines molybdänhaltigen Wolframtrioxyds im Chlorwasserstoffstrom auf 220° und schließlich auf höhere Temperatur, bei welcher schon die Verflüchtigung der Wolframsäure als Hydroxychlorid beginnt, enthielt der Rückstand immer noch Molybdän, das durch die BRAUN'sche¹⁾ Rhodanidreaktion nachgewiesen werden konnte. Dieser Befund stimmt mit ARNOLD's²⁾ Angabe überein, daß auf diese Weise niemals die Gesamtmenge des Molybdäns entfernt werden kann. Die von SCHNEIDER³⁾ empfohlene Methode, das Molybdän durch Glühen der Trioxyde zu verflüchtigen, war bereits durch SMITH und EXNER⁴⁾ als unzulänglich erwiesen worden. Es wurde noch das von RUEGENBERG und SMITH⁵⁾ empfohlene und von HOMMEL⁶⁾ nachgeprüfte und verbesserte Schwefelsäureverfahren zur Trennung der beiden Metallsäuren erprobt. Doch auch diese Methode, nach der die frisch gefällten Säuren mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von wenig Salpetersäure digeriert werden, führte bei geringen Molybdänmengen nicht zum Ziel. Nicht eine Spur Molybdän ging in Lösung. Weiterhin wurde der Versuch gemacht, die BRAUN'sche Rhodanidprobe auf Molybdän zu einer präparativen Trennungsmethode auszuarbeiten. Doch auch dies erwies sich als undurchführbar, da sich kein geeignetes Reduktionsmittel finden ließ. Formaldehyd und andere organische Reduktionsmittel reduzieren zu langsam und unvollständig, während anorganische, wie Mercuró- und Stannosalze, eine weitere komplizierte Trennung der Wolframsäure von diesen Beimengungen erfordern würden. Die neueren Methoden, wie die von MERVILL⁷⁾, Extraktion der Oxyde mit Selenylechlorid, die von HALL⁸⁾, Extraktion von Molybdänxanthogenat mit Chloroform aus saurer Lösung, sowie die Methode von KOPPEL⁹⁾, Fällung des Molybdäns mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Ameisensäure, kommen für unsere Zwecke nicht in Betracht.

¹⁾ C. D. BRAUN, Z. analyt. Chem. **2** (1863), 36.

²⁾ H. ARNOLD, Z. anorg. Chem. **88** (1914), 335.

³⁾ R. SCHNEIDER, Journ. prakt. Chem. **50** (1850), 152; (2), **53** (1896), 288.

⁴⁾ F. E. SMITH u. F. F. EXNER, Chem. News. **90** (1904), 37, 49, 66.

⁵⁾ M. J. RUEGENBERG u. F. E. SMITH, Journ. Am. chem. Soc. **22** (1900), 772.

⁶⁾ W. HOMMEL, Dissert. Gießen, 1902.

⁷⁾ H. B. MERVILL, Journ. Am. chem. Soc. **43** (1921), 2383.

⁸⁾ D. HALL, Journ. Am. chem. Soc. **44** (1922), 1462.

⁹⁾ I. KOPPEL, Chem.-Ztg. **48** (1924), 801.

Auf Grund der Untersuchung des bei Vorversuchen zur Gewinnung des reinen Hexachlorids anfallenden Materials kamen wir zu der Überzeugung, daß es gelingen müsse, durch fraktionierte Sublimation des Hexachlorids eine vollständige Abtrennung des in kleinen Mengen vorhandenen Molybdäns zu erreichen. Während das unter unseren Versuchsbedingungen beständige Molybdänpentachlorid einen Siedepunkt von 260° besitzt, liegt jener des Wolframhexachlorids erst bei 347° . Durch diese Methode würde gleichzeitig eine Abtrennung von Kieselsäure, Mangan, Vanadium und den Alkalien erzielt werden.

Die zur Durchführung der fraktionierten Sublimation des Wolframhexachlorids benutzte Apparatur ist in der Fig. 1 wiedergegeben. Das Wolframmetall wird in einem Quarzschiffchen *G* in das Quarzrohr *B* gebracht, das mittels des Flanschschliffes *H* an den Glasteil *A* angeschlossen ist, der seinerseits mit der Trockenapparatur, welche Luft, Stickstoff, Wasserstoff und Chlor liefert,

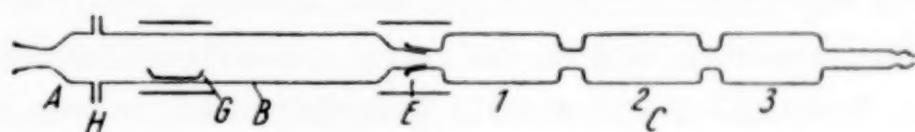


Fig. 1

durch einen Normalschliff verbunden wird. Das zweite Ende des Quarzrohres trägt einen Normalschliff, an welchen das Glasröhrensystem *C* angesetzt werden kann. Letzteres besteht aus einem 20 mm weiten Rohr, das durch zwei Einschnürungen in drei Kammern von verschiedener Länge geteilt ist. Zur Dichtung der Schliffe wird dort, wo angängig, syrupöse Metaphosphorsäure verwendet.

Nach Beschickung der Apparatur mit etwa 20 g Metall wird Chlor eingeleitet und das Schiffchen mit einem elektrischen Röhrenofen auf 300° erhitzt. Der Normalschliff *E* wird während der ganzen Dauer des Versuches durch einen zweiten Ofen auf einer Temperatur von $350\text{--}400^{\circ}$ gehalten, desgleichen zunächst auch das mit Einschnürungen versehene Gasrohr *C*. Bei 300° begann die Einwirkung des Chlors auf das Wolfram, indem sich eine geringe Menge orangefarbenes Oxychlorid bildete, das völlig vertrieben wurde. Die eigentliche Reaktion setzt erst bei 600° ein. Anfangs trat wieder rotes Oxychlorid auf, im weiteren Verlauf aber nur noch blauschwarzes Hexachlorid, das sich im Quarzrohr hinter dem Ofen in glänzenden Kristallen kondensierte. Nach 2–3 Stunden war jeweils die Reaktion beendet und im Schiffchen verblieb nur ein geringer Rückstand, der

hauptsächlich aus Kieselsäure bestand. Ein Vorlauf, der durch gelindes Heizen mit einer Weingeistflamme vorgetrieben worden war, wurde verworfen.

Nunmehr wurde das gesammelte Hexachlorid durch entsprechende Verschiebung der Öfen bei 350—400° in die erste Kondensationskammer des Glasrohres *C* sublimiert und dabei wiederum ein Vorlauf, sowie zwischendurch kleine Anteile des Sublimats verworfen. Es erfolgte dann noch eine dritte Sublimation in die Kammer 2 unter Kondensation des Verlaufs in der Kammer 3. Zum Schluß wurde das dreimal sublimierte Hexachlorid im Chlorstrom geschmolzen. Das geschmolzene Chlorid zerspringt beim Erstarren unter lautem Knistern in kleine Kristalle. Nach völligem Erkalten wurde die Einschnürung zwischen den Kammern 2 und 3 aufgeschnitten und deren Inhalt gesondert in gedämpften Erlenmeyerkolben in reinstem Ammoniak gelöst. Für die Gewinnung des Analysenmaterials wurde nur der Inhalt der Kammer 2 verwendet.

Zur vollständigen Entfernung des Eisens, die bei der fraktionierten Sublimation wegen der sehr nahe beieinander liegenden Siedepunkte vielleicht nicht restlos gelungen war, wurde aus der erhaltenen Lösung von Ammonwolframat mit überschüssiger Salpetersäure die Wolframsäure ausgefällt. Es fiel zunächst weiße, wasserhaltige Wolframsäure, die beim Kochen orangegelbe Farbe und körnige Beschaffenheit annahm. Nach halbstündigem Kochen wurde die Säure durch Dekantation so lange gewaschen, bis ein langsames Klären der Lösung beginnende kolloidale Auflösung und damit auch die völlige Entfernung von Salpetersäure erkennen ließ. Die erhaltene Wolframsäure wurde wieder in Ammoniak gelöst, mit Salpetersäure gefällt und gewaschen. Diese Behandlung wurde im ganzen viermal wiederholt und die Wolframsäure schließlich getrocknet und im Platintiegel im elektrischen Ofen zwei Stunden lang bei 1000° geätzt.

Das so bereitete Wolframtrioxyd wurde in Quarzschiffchen in einem Quarzrohr mit elektrolytisch hergestelltem Wasserstoff bei langsamer Steigerung der Temperatur bis 1000° zu Metall reduziert. Dieses Metall diente als Ausgangsmaterial für die Herstellung des zu den Analysen bestimmten Hexachlorids. Es wurde zunächst verschiedenen Reinheitsproben unterworfen. Im Chlorstrom war es rückstandslos flüchtig, also frei von Kieselsäure. Die von SMITH und EXNER als außerordentlich empfindlich bezeichnete Probe der Auflösung des Oxydes in 2%iger Sodalösung wurde ebenfalls aus-

geführt. Das Oxyd löste sich rückstandslos und die Lösung blieb auch bei mehrtägigem Stehen völlig klar. Weiter wurde die ammoniakalische Lösung des geglühten Oxydes mit Salpetersäure gefällt und längere Zeit gekocht, die Wolframsäure abfiltriert und im Filtrat mit Ammoniumrhodanid die völlige Abwesenheit von Eisen nachgewiesen. Auch die BRAUN'sche Rhodanidprobe auf Molybdän gab ein negatives Resultat. Trotzdem erachteten wir es als notwendig, unser Metall spektroskopisch auf Molybdän untersuchen zu lassen. Über die von ihm durchgeführte Untersuchung des optischen Spektrums teilt uns Prof. GERLACH folgenden Befund mit: „In der übersandten Wolframprobe ist Molybdän nicht mehr mit Sicherheit nachweisbar. Die Aufnahmen wurden mit der empfindlichsten Methode gemacht, indem das Pulver auf eine Kupferelektrode gebracht und ein durch einen Kurzschluß begrenzter Abreißbogen von 3 mm Länge bei 6 Amp. erzeugt wurde. An der Stelle der empfindlichsten Mo-Linie 3903,0 liegt eine schwache Linie. Nach den Tabellen GERLACH-RIEDL kann nicht angegeben werden, ob an dieser Stelle eine Wolframlinie liegt, da in allen bisher untersuchten Wolframproben hier eine Linie mit stark wechselnder Intensität zu finden ist. Hieraus ist zu schließen, daß die meisten Wolframproben mehr oder weniger Molybdän enthalten. Aus den in den Tabellen angegebenen Kontrollmöglichkeiten folgt, daß mit Sicherheit auf Molybdän nur geschlossen werden kann, wenn die Linie 3903,0 stärker ist als die schwache W-Linie 3901,9. Auf den Spektrogrammen der übersandten Probe ist die Intensität von 3903,0 von gleicher Größenordnung wie W 3901,9. Wenn überhaupt, ist also Molybdän nur in Spuren vorhanden. Ein sicherer Nachweis von Spuren von Mo in W ist nicht möglich. Einem anderen Element kann diese Linie nicht angehören.“ Frau Dr. IDA NODDACK konnte mit ihrer derzeitigen Apparatur in unserem Wolfram Molybdän röntgenspektroskopisch überhaupt nicht nachweisen. Selbst wenn noch gerade nachweisbare Spuren Molybdän vorhanden waren, konnte angenommen werden, daß dieselben bei der noch folgenden dreimaligen Sublimation des Hexachlorids gelegentlich der Herstellung des Analysenmaterials entfernt würden. Wir glauben deshalb, ein einwandfrei reines Wolframpräparat zu den Analysen verwendet zu haben.

Darstellung des Wolframhexachlorids

Reines Wolframhexachlorid ist gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich, so daß in Berührung mit feuchter Laboratoriumsluft das

Salz sofort Hydrolyse unter Entwicklung von Chlorwasserstoff erleidet, was durch den Geruch leicht festzustellen ist. Es muß daher die Darstellung, Sublimation und Wägung unter vollständigem Ausschluß der Außenluft durchgeführt werden.

Vorversuche zeigten, daß das Hexachlorid weder im Stickstoff noch im Vakuum ohne Dissoziation sublimiert werden kann. Es konnte deshalb hier die in vielen ähnlichen Fällen in unserem Laboratorium mit bestem Erfolg angewandte Methode der Sublimation im Hochvakuum keine Anwendung finden, und wir versuchten daher zunächst die Darstellung in dem bereits wiederholt, zuletzt in unserer Mitteilung über das Atomgewicht des Urans, beschriebenen Quarzsublimationsapparat. Dabei wird das zweimal sublimierte Chlorid in einem gewogenen Quarzröhrchen gesammelt und dieses in trockenem Luftstrom in sein Wägegglas eingeschlossen. Die so dargestellten Proben des Hexachlorids ergaben Atomgewichte zwischen 183,90 und 183,93. Da bei der Ausführung dieser Methode das Analysenpräparat während der Überführung aus dem Wägegglas in den Lösungskolben einige Sekunden der feuchten Luft ausgesetzt wird, wollten wir auch diese Möglichkeit einer Hydrolyse vermeiden und hielten es für vorteilhafter, eine Arbeitsweise zu befolgen, die es ermöglichte, das Hexachlorid in evakuierten und zugeschmolzenen Glasgefäßen zur Wägung zu bringen.

Die Fig. 2 zeigt die für die endgültigen Synthesen benutzte Apparatur. *D* ist wieder das Quarzrohr, an welches mit Normalschliff das Glasröhrensystem *K*, *L*, *M* angesetzt wird. Während der Synthese und der ersten Sublimation des Hexachlorids wird an den Normalschliff des Quarzrohres ein Gasableitungsrohr angesetzt und dieser Schliff während der ganzen Dauer des Versuches auf etwa 400° geheizt. Die übrigen Schliffe, welche mit Chlor in Berührung kommen, sind mit syrupöser Metaphosphorsäure geschmiert, der Flansch überdies mit einem Gummiring abgedichtet und durch Stahlfedern zusammengehalten.

In einem Quarzschiffchen werden 3 g Metall in das Reaktionsrohr gebracht, der Apparat zusammengestellt und die Luft durch Wasserstoff verdrängt. Zunächst wird das Metall nochmals etwa eine Stunde lang im Wasserstoff auf 1000—1100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Wasserstoff abgestellt und Chlor eingeleitet. Die Temperatur des Ofens über dem Schiffchen wird jetzt allmählich auf 600° gesteigert und das gebildete Chlorid in dem kalten Teil des Quarzrohres kondensiert. Im Verlauf von 2—3 Stunden ist die Gesamtmenge des Metalls in das Chlorid verwandelt.

Nach Beendigung der Chlorierung wird das Gasableitungsrohr gegen das Röhrensystem *K*, *L*, *M* umgetauscht. Der wesentlichste Teil dieses Systems ist der dünnwandige Glaszylinder *L*, der beiderseits durch starkwandige Kapillaren mit den Kondensationskammern *K* und *M* verbunden ist. Die Kapillaren werden ständig durch zwei Öfen auf 360° gehalten, um dort eine Kondensation des Chlorids zu verhindern. Zunächst wird das ganze Röhrensystem im Stickstoff ausgeheizt, dann wieder Chlor eingeleitet und das Chlorid nach entsprechender Verschiebung der Öfen in die Kammer *K* sublimiert, während der Zylinder *L* geheizt bleibt. Ein Vorlauf des Chlorids sammelte sich in der Kammer *M*. Nach der zweiten Sublimation erfolgte eine dritte, bei welcher das reine Chlorid in dem nunmehr kalten Glaszylinder *L* gesammelt wurde. Beide etwas verengten Enden des Glaszylinders wurden durch die Öfen soweit warm gehalten, daß sie frei von Substanz blieben. Nach Beendigung dieser letzten Sublimation wurde das Chlor durch Stickstoff verdrängt und die

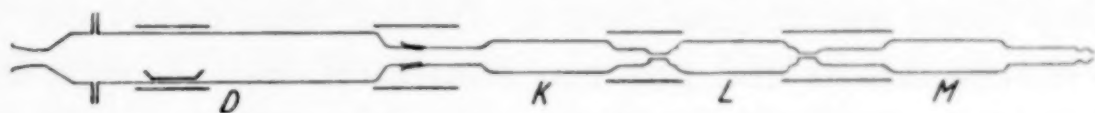


Fig. 2

Kapillare zwischen *K* und *L* abgeschmolzen. Der Rest des Röhrensystems, jetzt nur mehr aus dem Zylinder *L* und der Kammer *M* nebst Ableitungsrohr bestehend, wurde sofort an die Hochvakuumpumpe angesetzt und evakuiert. Dabei bildete das in der letzten Kammer *M* vorhandene dichte Sublimat von Hexachlorid einen ausgezeichneten Schutz gegen Luftfeuchtigkeit für das im Zylinder befindliche Analysenmaterial. Nach Herstellung eines vollständigen Vakuums wurde die zweite Kapillare des Glaszylinders *L* abgeschmolzen und damit war dieser zur Wägung bereit.

Da unser der Stahlflasche entnommenes Chlor wegen seines Gehaltes an Chloroxyden über glühende Holzkohle geleitet wurde, mußte es geringe Mengen Kohlenoxyd enthalten, das bei der hohen Reaktionstemperatur mit dem metallischen Wolfram unter Abscheidung von Kohle, die im Schiffchen zurückblieb, und unter Bildung von Wolframoxychlorid reagierte. Letzteres war leicht an seiner orangeroten Farbe zu erkennen, ließ sich aber im Verlaufe der wiederholten Sublimationen auf Grund seiner größeren Flüchtigkeit leicht von dem Hexachlorid abtrennen. Trotzdem versuchten wir das Kohlenoxyd auszuschließen, indem wir das Chlor nach dem Verlassen der Trockenapparatur durch Abkühlung mittels eines

Aceton-Kohlensäurebades verflüssigten und dann bei dieser tiefen Temperatur Stickstoff durch das flüssige Chlor hindurchleiteten, bis etwa die Hälfte desselben verdampft und damit wohl auch das Kohlenoxyd entfernt war. Dieses gereinigte Chlor wurde für die Herstellung der Analysensubstanz der Serie E verwendet.

Für die Synthesen der Serie F stellten wir uns das Chlor selbst durch Oxydation reiner Salzsäure mit Mangandioxyd her, befreiten es von Chlorwasserstoff durch Waschen mit Wasser und Permanganatlösung von etwa vorhandenen Chloroxyden durch Hindurchleiten des Gases durch ein zur Rotglut erhitztes, mit Asbestwolle gefülltes Hartglasrohr und trockneten es schließlich mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd. Das so gereinigte und getrocknete Gas wurde verflüssigt und nochmals durch Phosphorpentoxyd getrocknet, bevor es in die Reaktionsapparatur eintrat. Die Resultate der Serien E und F, bei welchen die beiden Proben von gereinigtem Chlor Verwendung fanden, zeigen keine Abweichung gegenüber jenen der übrigen Serien, die mit dem direkt der Stahlflasche entnommenen und nur von Sauerstoff und Chloroxyden befreiten Chlor ausgeführt wurden.

Ein Einwand, der auf der von anderer Seite aufgestellten Behauptung gemacht werden könnte, daß im Chlorstrom erhitztes Glas so hartnäckig Chlor absorbiert, daß dieses weder durch Spülen mit Stickstoff noch durch Evakuieren vollständig entfernt werden könne, wurde durch Blindversuche mit leeren Glaszylindern entkräftigt. Die nephelometrische Prüfung ergab bei im Chlorstrom erhitzten, dann mit Stickstoff ausgespülten und schließlich evakuierten leeren Glaszylindern keine nachweisbaren Spuren von Chlor.

Das in den dünnwandigen Glaszylindern gesammelte Hexachlorid ist fein kristallin, von einheitlich schwarzer Farbe mit blauviolettem Glanz. Bei tiefer Temperatur, etwa im Aceton-Kohlensäurebad, wird es weinrot. Auch bei schnellem Abkühlen des Chloriddampfes kondensiert es sich mit roter Farbe, die bei leichtem Anwärmen in schwarz übergeht.

Wägung des Wolframhexachlorids

Zur Ausführung der Wägungen diente eine hochempfindliche Waage mit Projektionsablesung von Kaiser & Sievers. Die Präzisionsgewichte von Rueprecht, Wien, waren nach der Methode von P. W. RICHARDS geeicht. Alle Wägungen wurden durch Substitution und wo es anging, mit Gegengewichten ausgeführt. Zur Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum dienten folgende Korrekturen:

	Spez. Gewicht	Vakuumkorrektur für 1 g
Messing	8,4	—
Silber	10,49	— 0,027 mg
Glas	2,64	+ 0,292 mg

Zur Bestimmung der Vakuumkorrektur der mit dem Hexachlorid gefüllten Glaszylinder wurden diese unter Wasser gewogen und ihr Auftrieb unter Berücksichtigung von Temperatur, Druck und Luftfeuchtigkeit berechnet. Außerdem wurden die gereinigten und getrockneten Glaszylinder natürlich in Luft durch Substitution mit geeichten Gewichten gewogen.

Auflösung und Analyse des Hexachlorids

Der gewogene Glaszylinder wird in einen 1 Liter fassenden starkwandigen Jenakolben mit eingeschliffenem Stopfen gebracht, je nach der Menge des Salzes 50—100 cm³ destilliertes Ammoniak zugefügt, der Kolben verschlossen und eingekühlt. Durch ruckartiges Schütteln des Kolbens wird dann der Zylinder zerbrochen. Das Chlorid löst sich innerhalb einer halben Stunde bei gelegentlichem Umschwenken völlig klar auf. In Ausnahmefällen, wenn sich Anteile des Chlorids in der kapillaren Verengung festsetzten, dauerte die Auflösung bis zu zwei Stunden. Die klare Lösung wurde durch einen Platin-Neubauertiegel filtriert und die Glasscherben im Tiegel gesammelt und mit angesäuertem Wasser gut gewaschen. Der Tiegel mit den Scherben wurde mindestens 3 Stunden im Porzellantrockenofen bei 300° getrocknet und dann gewogen.

Blindversuche ergaben, daß bei der beschriebenen Behandlung mit Ammoniak die Glaszylinder höchstens 2—3 Hundertelmilligramm an Gewicht verlieren, weshalb von einer Korrektur abgesehen wurde.

Im Filtrat, das direkt in dem 3 Liter fassenden Fällungskolben mit eingeschliffenem Stopfen gesammelt worden war, wurde durch nephelometrische Titration mit Silber in üblicher Weise das Verhältnis $WCl_6 : 6 Ag$ bestimmt. Bei der Fällung der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung des Hexachlorids koaguliert das gefällte Chlorsilber zunächst in normaler Weise, doch in der Nähe des Äquivalenzpunktes verwandelt sich der käsige Niederschlag in ein feinverteiltes Pulver, das sich äußerst langsam absetzt. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um eine Ausflockung der kolloidal gelösten Wolframsäure, die durch das Chlorsilber absorbiert wird und so seine normale Koagulation verhindert. Wir versuchten deshalb, die Wolframsäure unter den Bedingungen der Fällung in saurer Lösung in Form einer

Komplexverbindung in Lösung zu halten und fanden, daß Weinsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure, in genügender Konzentration angewandt, einen hinreichend löslichen Komplex mit der Wolframsäure bilden, um diese während der Fällung des Chlorions mit Silber auch im Äquivalenzpunkt in Lösung zu halten, ohne daß die normale Koagulation des Chlorsilbers gestört wird. Da die Weinsäure gegenüber den beiden anderen eine bedeutend bessere Wirkung zeigte, fügten wir nach einigen orientierenden Vorversuchen, bei welchen ihre Menge variiert wurde, pro 1 g Hexachlorid etwa 5 g Weinsäure zu der Chloridlösung. Es stellte sich ferner als vorteilhaft heraus, die Silbernitratlösung direkt zu der ammoniakalischen Lösung des Chlorids hinzuzufügen und erst dann durch Zusatz von Salpetersäure die Fällung zu bewirken, da durch einen stellenweisen Überschuß von Silberion, der bei direkter Fällung in saurer Lösung nur schwer vermeidbar ist, bereits eine Verschlechterung der Koagulation des Chlorsilbers bewirkt wird, eine Schwierigkeit, die dann nur durch einen größeren Überschuß von Chlorion oder durch Auflösung des Chlorsilbers in Ammoniak und nochmalige Fällung behoben werden kann. Das Ansäuern mit Salpetersäure erfolgte unter Zusatz von etwas Methylorange zunächst bis zum Neutralpunkt. Dann wurde kräftig durchgeschüttelt und erst jetzt ein Überschuß von Säure zugefügt. Um eine gute Fällung, d. h. eine relativ rasche Klärung der Fällungslösung zu erreichen, erwies es sich als notwendig, 30–50 cm³ konzentrierte Salpetersäure über den Neutralpunkt hinaus anzuwenden und dann den geschlossenen Kolben mindestens eine Viertelstunde lang mit der Hand zu schütteln. Nach dem Absitzen über Nacht wurde der Kolben 2–3 Stunden lang auf der Maschine geschüttelt. Es ist wichtig, daß dieses maschinelle Schütteln erst vorgenommen wird, wenn der Niederschlag gealtert ist, da sich sonst das Chlorsilber zu harten Kugeln zusammenballt, die leicht einen Überschuß des einen oder anderen zu fällenden Ions einschließen können. Die in der beschriebenen Weise erzeugte Fällung war stets gut koaguliert und der Endpunkt der Titration ließ sich dann von beiden Seiten her erreichen und war leicht erkennbar.

Die zur Fällung benötigte, aus dem festgestellten Gewicht des angewandten Hexachlorids berechnete Silbermenge wurde durch Aussuchen geeigneter Silberreguli genau ausgewogen, wobei darauf besonders zu achten war, daß die gewollte Menge um nicht mehr als höchstens 0,2 mg überschritten wurde. Das ausgewogene Silber wurde in üblicher Weise gelöst und seine auf 400–500 cm³ ver-

dünnte Lösung zu der ammoniakalischen Lösung des Hexachlorids zugefügt. Durch Zusatz von Salpetersäure wurde dann in der oben beschriebenen Weise die Fällung bewirkt. Das Endvolumen der gefällten Lösung betrug 2—2,5 Liter. Vor der Entnahme der Proben für die nephelometrische Prüfung wurde der Kolben nach maschinelltem Schütteln mindestens zwei Tage stehen gelassen, und zwar im Kühlschrank bei 0°. Der sich bei der Nephelometerprobe ergebende Überschuß des einen oder anderen Ions wurde durch entsprechenden Zusatz von Standardlösung, die pro Liter 0,1 g Silber bzw. die äquivalente Menge Chlorion enthielt, ausgeglichen. Nach jedem Zusatz wurde wieder zwei Stunden auf der Maschine geschüttelt und über Nacht eingekühlt.

In der folgenden Tabelle sind die mit dem Hexachlorid ausgeführten Analysen zusammengestellt.

Verhältnis $\text{WCl}_6 : 6\text{Ag}$

Nr.	Serie	WCl_6 im Vakuum	Ag im Vakuum	$\text{WCl}_6 : 6\text{Ag}$	Atomgewicht von Wolfram
1	A	1,75701	2,86712	0,612814	183,920
2	A	1,73590	2,83255	0,612840	183,937
3	A	1,93036	3,15007	0,612799	183,911
4	B	2,60625	4,25263	0,612856	183,948
5	B	1,86801	3,04814	0,612836	183,935
6	B	2,70714	4,41774	0,612788	183,904
7	C	3,39835	5,54586	0,612772	183,893
8	C	2,80394	4,57536	0,612835	183,934
9	D	4,95955	8,09324	0,612802	183,912
10	D	2,77074	4,52115	0,612840	183,937
11	E	1,69490	2,76594	0,612775	183,895
12	E	1,72253	2,81100	0,612782	183,900
13	F	1,62596	2,65332	0,612802	183,913
14	F	3,26518	5,32827	0,612803	183,913
15	F	0,58492	0,95442	0,612854	183,946
16	G	3,12581	5,10073	0,612816	183,922
17	G	4,55270	7,42866	0,612856	183,948
18	G	2,75996	4,50378	0,612810	183,918
19	H	2,28497	3,72869	0,612808	183,916
20	H	3,39738	5,54385	0,612820	183,924
21	H	3,56066	5,81059	0,612788	183,904
22	H	3,15808	5,15369	0,612780	183,899
		58,27030	95,08680	0,612812 ₅	183,920

Als Mittel dieser 22 Analysen der Hexachloride ergibt sich für das Atomgewicht des Wolframs der Wert $W = 183,92$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,014$. Insgesamt verbrauchten 58,27030 g WCl_6 zur Fällung des Chlorions 95,08680 g Ag, woraus sich das Verhältnis $\text{WCl}_6 : 6\text{Ag} = 0,612812$ und das Atomgewicht $W = 183,919$ berechnet.

Das extreme Verhältnis der angewandten Substanzmengen beträgt 1 : 8,5 und die maximale Abweichung der Einzelwerte 0,55 Einheiten = 0,03%.

Wir erhielten demnach in einer Reihe von Synthesen, die mit drei verschiedenen Proben Chlor unter zwar prinzipiell gleichen, jedoch von Fall zu Fall je nach dem Verlauf der Reaktion variierten Versuchsbedingungen ausgeführt wurden, eine größere Anzahl von Proben des Wolframhexachlorids, die sämtlich bei der Analyse innerhalb enger Fehlergrenzen übereinstimmende Werte für das gesuchte Atomgewicht des Wolframs ergaben. Wir glauben deshalb, daß es uns gelungen ist, sowohl ein atomgewichtsreines Wolframhexachlorid von streng stöchiometrischer Zusammensetzung darzustellen, wie auch seine genaue Analyse durch nephelometrische Titration mit Silber durchzuführen. Den Mittelwert unserer Analysen

$$W = 183,92$$

betrachten wir als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Wolframs. Er stimmt mit ASTON's aus massenspektroskopischen Daten berechnetem Wert 183,93 vollkommen überein.

Zusammenfassung

1. Die bisher zur Bestimmung des Atomgewichtes des Wolframs angewandten Methoden werden diskutiert und gezeigt, daß sie zu einer zuverlässigen Erfassung dieser Konstante unzureichend sind.

2. Es wird eine Methode zur Gewinnung reinen Wolframs durch fraktionierte Sublimation des Hexachlorids beschrieben.

3. Es wird ferner ein Verfahren zur Darstellung und zur sicheren Wägung analysenreinen Wolframhexachlorids ausgearbeitet.

4. Die Analyse des Hexachlorids wird direkt in der Lösung des Salzes unter Zusatz von Weinsäure mit Hilfe nephelometrischer Titration des Halogenions mit Silber durchgeführt.

5. Es ergaben 22 Bestimmungen des Verhältnisses $WCl_6 : 6 Ag$ als Mittelwert das Atomgewicht $W = 183,92$, bezogen auf $Ag = 107,880$ und $Cl = 35,457$.

Der Münchner Universitätsgesellschaft sind wir für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchung zu Dank verpflichtet.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. August 1936.

Das Atomgewicht des Molybdäns

Analyse des Molybdänpentachlorids

Von O. HÖNIGSCHMID und G. WITTMANN¹⁾

Mit einer Figur im Text

ASTON²⁾ untersuchte 1930 das Massenspektrum des Molybdäns und findet, daß dieses Element sieben Isotope mit den Maßen 92, 94, 95, 96, 97, 98 und 100 enthält. Aus dem von ihm bestimmten Mischungsverhältnis derselben berechnet es das chemische Atomgewicht zu 95,95, nur wenig verschieden von dem derzeit gültigen internationalen Wert 96,0.

Eine kritische Besprechung der Untersuchungen, welche zu der letzten Zahl führten, gibt JUL. MEYER³⁾ in ABEGG's Handbuch 1919. Für die endgültige Bewertung zieht er mit Recht nur die modernen Bestimmungen der Verhältnisse Mo : MoO₃ heran, da diese Methode trotz einiger ihr anhaftender Mängel unter den bisher angewandten als die vertrauenswürdigste anzusehen ist. Sie ergibt Mittelwerte, die zwischen den Grenzen 95,97 und 96,05 liegen, so daß der derzeitige Tabellenwert wiederum nur ein Mittel mehrerer Bestimmungen verschiedener Forscher darstellt. Seither ist nur eine weitere Bestimmung dieser Konstante ausgeführt worden, und zwar durch LAUTIE⁴⁾ gleichfalls durch Messung des Verhältnisses Mo : MoO₃, die wiederum als Mittel einen Wert innerhalb der angegebenen Grenzen, nämlich 96,02 ergibt.

Angesichts des ASTON'schen Befundes erschien es wünschenswert eine Überprüfung dieses Atomgewichtes nach einer anderen, womöglich zuverlässigeren Methode vorzunehmen. Bisher hatte man die klassische Methode, die Analyse der Halogenverbindungen des Molybdäns, gemieden, da man zweifelte⁵⁾, daß dieselben in definierter Form und vollkommen frei von Oxyverbindungen gewonnen

¹⁾ Dissertation, G. WITTMANN, Universität München, 1936.

²⁾ F. W. ASTON, Natur **126** (1930), 348; Proc. Roy. Soc. A. **130** (1931), 309.

³⁾ JUL. MEYER, ABEGG, Handb. d. anorg. Chem. 1, 2. Halbbd. 476.

⁴⁾ R. LAUTIE, Compt. rend. **197** (1933), 1730.

⁵⁾ AD. VANDENBERGHE, Mémoires couron. Acad. Belgique **56** (1898).

werden können. Auch fehlte wohl die Methode zu einer direkten Messung der Molybdänhalogenide mit Silber.

Die in unserem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über die Pentahalogenide von Tantal und Niob ließen es uns aussichtsvoll erscheinen auch die Darstellung des reinen Molybdänpentachlorids und seine Analyse durch nephelometrische Titration mit Silber zu versuchen. Sowohl die Gewinnung eines analysenreinen Molybdänpentachlorids sowie seine genaue Analyse erwies sich als durchführbar und das Ergebnis bestätigt durchaus Aston's Atomgewichtswert $\text{Mo} = 95,95$.

Reinigung des Ausgangsmaterials

Wir gingen von Molybdäntrioxyd, Kahlbaum pro anal. aus, das zunächst in Portionen von 15 g in einem Quarzrohr fraktioniert sublimiert wurde. Die Sublimationstemperatur wurde mittels elektrischer Öfen auf 780° also knapp unter dem Schmelzpunkt des Trioxyds gehalten und jeweils ein Vorlauf und ein Rückstand verworfen. Das in einer Achatschale gepulverte Oxyd wurde nun im Chlorwasserstoffstrom als Hydroxychlorid verflüchtigt und nur die Mittelfraktion desselben in einer an das Sublimationsrohr angeschliffenen Jena-Glaskugel gesammelt. Hierbei wurde das Trioxyd wieder in Portionen von 15 g in einem Quarzschiffchen in das zur Sublimation dienende Quarzrohr gebracht und zunächst durch langsames Erhitzen bis auf 600° von anhängender Feuchtigkeit befreit. Diese Vorsichtsmaßregel ist nötig, da sich sonst der Schliff, der zur angesetzten Glaskugel führt, leicht verstopft. Nach dem Abkühlen wurde der Luftstrom abgestellt und Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Sublimation wurde bei 220° durchgeführt und ein kleiner Rest des Oxyds als Rückstand im Schiffchen zurückgelassen. Die einzelnen Fraktionen des Hydroxychlorids wurden in einer Quarzschale gesammelt, dann gemeinsam in Wasser gelöst und die klare Lösung nach Absättigung mit destilliertem Ammoniak in einem Platintopf verdampft. Das erhaltene Ammonmolybdat wurde zu Oxyd verglüht und dieses zu Metall reduziert. Die Reduktion erfolgte durch Erhitzen im Quarzrohr in elektrolytisch entwickelten Wasserstoff. Die Temperatur wurde ganz langsam in dem Maße gesteigert als jeweils die Wasserbildung abnahm. So wurde nach etwa 20stündigem Erhitzen eine Temperatur von 1000° erreicht und diese 2 Stunden konstant gehalten. Das erhaltene Metall wurde in einer Achatschale gepulvert und erneut der Reduktion unterworfen, wobei die Tempe-

ratur diesmal bis 1100° gesteigert wurde. Nach dem Erkalten in Wasserstoff wurde das Metall im Exsikkator aufbewahrt (Präparat I).

Gelegentlich der Darstellung des Molybdänpentachlorids kam jeweils nur die Mittelfraktion desselben zur Wägung, während der anfallende Vorlauf bzw. Nachlauf gesondert gesammelt wurde. Dieses sicher sehr reine Chlorid wurde in Wasser unter Zusatz von Hydroperoxyd gelöst und nach Neutralisation mit Ammoniak als Ammoniummolybdat im Platintopf umkristallisiert. Nach dem Verglühen zu Oxyd wurde dieses wieder in der vorbeschriebenen Weise zu Metall reduziert. Wir gewannen so eine zweite Probe von Molybdänmetall, das durch die Sublimation als Chlorid eine weitere Reinigung erfahren hatte (Präparat II).

Reinigung der Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien, wie Wasser, Salpetersäure, Ammoniak, wurden in der in unserem Laboratorium üblichen und oft beschriebenen Weise durch Destillation gereinigt.

Chlor. Das zur Synthese des Pentachlorids dienende Chlor entnahmen wir einer Stahlflasche. Es enthielt noch etwas Sauerstoff und Chloroxyde und wurde deshalb in einem mit elektrischem Ofen geheizten Quarzrohr über glühende Holzkohle und zur Absorption etwa vorhandenen Chlorwasserstoffs über gut ausgeglühtes Calciumoxyd geleitet, bevor es in die Trockenapparatur, bestehend aus vier mit Glasschrott und konzentrierter Schwefelsäure beschickten Türmen und einem U-Rohr mit resublimiertem Phosphorpentoxyd, gelangte. Da bei diesem Reinigungsverfahren etwas Kohlenoxyd und vielleicht auch Phosgen entsteht, das dem Chlor beigemischt bleibt, bereiteten wir uns für einige Synthesen Chlor aus reiner Salzsäure durch Oxydation derselben mit Braunstein. Das so entwickelte Chlor wurde zwecks Befreiung von Chlorwasserstoff durch zwei mit Glasperlen und Permanganatlösung gefüllte Türme geleitet, dann zur Vortrocknung durch zwei weitere solche Türme mit konzentrierter Schwefelsäure. Zur Entfernung etwa beigemischter Chloroxyde passierte jetzt das Gas ein zur Rotglut erhitztes mit Asbestwolle gefülltes Rohr, schließlich zur vollständigen Trocknung eine Intensivwaschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und ein langes Rohr mit Phosphorpentoxyd. Das so gereinigte und getrocknete Gas wurde in einem mit Glashähnen verschlossenen Glasgefäß verflüssigt und bis zur Benutzung in einem Aceton-Kohlensäurebad aufbewahrt. Zur Entnahme dieses Chlors wurde das Glasgefäß

mittels daran angebrachter Schliffe an entsprechender Stelle unserer Apparatur angesetzt und zwecks Erzielung eines regelmäßigen Gasstromes Stickstoff eingeleitet, der sich dabei mit Chlor belädt. Durch Kühlung des Chlorgefäßes kann die Konzentration des Gases beliebig variiert werden.

Chlorwasserstoff. Chlorwasserstoff wurde aus geschmolzenem Ammoniumchlorid und reiner Schwefelsäure entwickelt und zur Trocknung über ein Aggregat von Türmen, die mit Glasperlen und konzentrierter Schwefelsäure beschickt waren, geleitet.

Stickstoff. Den Stickstoff entnahmen wir einer Stahlflasche, die wir einem besonderen Entgegenkommen der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen verdanken. Es handelte sich um einen für uns besonders gereinigten Stickstoff, der nach Laboratoriumsanalysen höchstens 0,01% Sauerstoff enthielt. Das Gas wurde zwecks Entfernung der letzten Spuren von Sauerstoff durch zwei auf 400° erhitzte und mit je 25 cm langen Kupfernetzspiralen beschickte Hartglasrohre und dann weiterhin durch ein ausgedehntes Trockensystem mit Schwefelsäure, geschmolzenem Ätzkali und resublimiertem Phosphorpentoxyd geleitet.

Wasserstoff. Den benötigten Wasserstoff erzeugten wir durch Elektrolyse 20%iger Natronlauge mittels Nickelblechelektroden und leiteten ihn durch alkalische Permanganatlösung und durch Trockentürme mit konzentrierter Schwefelsäure. Eine vollständige Trocknung durch Phosphorpentoxyd erschien nicht notwendig, da bei der Reduktion ja in großen Mengen Wasser gebildet wird.

Silber. Das Atomgewichtssilber wurde aus Silberhalogenidrückständen des Laboratoriums, die mit reinem Zink und Schwefelsäure reduziert wurden, gewonnen. Seine Reinigung erfolgte durch fünfmalige Kristallisation des Nitrats, Reduktion desselben mit Ammonformiat, Schmelzen des Metallpulvers auf einer Kalkunterlage zu großen Reguli und elektrolytische Abscheidung von kristallisiertem Silber aus saurer Nitratlösung, wobei die großen Reguli als Anode dienten. Durch Schmelzen der Silberkristalle in Kalkschiffchen im Wasserstoffstrom wurden Reguli verschiedener Größe gewonnen, diese geätzt, gewaschen und bei Rotglut im Wasserstoffstrom getrocknet.

Darstellung des Molybdänpentachlorids

Die Synthese des Pentachlorids erfolgte durch Erhitzen des Metalls in trockenem und vollkommen sauerstofffreien Chlor. Die Chlorierung geht auch in überschüssigem Chlor nur bis zum Penta-

chlorid und dieses ist in einer Chloratmosphäre unter normalem Druck auch bei der Sublimationstemperatur von 180° vollkommen beständig.

Wir hatten ursprünglich die Absicht das Pentachlorid einer wiederholten fraktionierten Sublimation im Hochvakuum zu unterwerfen, und zwar in einer mit Zerschlagventilen ausgestatteten Apparatur, die uns bei der Darstellung der Pentahalogenide von Tantal und Niob ausgezeichnete Dienste geleistet hatte. Leider mußten wir auf diese wertvolle Methode verzichten, da zahlreiche Versuche zeigten, daß das Chlorid im Hochvakuum bei der Sublimationstemperatur thermisch zersetzt wird. Der ganze Apparat füllt sich dabei mit Chlor und der braune Dampf des Chlorids bleibt an der ersten Kapillare stehen. Es gelingt erst durch erhebliche Steigerung der Temperatur das verdampfte Chlorid in den Kondensationsraum zu treiben, wobei aber ein unsublimierbarer Rückstand, niedrigere Molybdänchloride, zurückbleibt. Die Analysen eines solchen im Vakuum sublimierten Pentachlorids ergeben auch zu hohe und schwankende Werte. Durch energische Abkühlung mit flüssiger Luft konnte auch in der Vorlage der Vakuumapparatur ein kleiner Tropfen flüssigen Chlors kondensiert werden.

Im Verlaufe weiterer Vorversuche bedienten wir uns zur Darstellung des Pentachlorids der Quarzapparatur, die wir schon oft für ähnliche Zwecke verwendet und zuletzt in unserer Mitteilung über das Atomgewicht des Urans¹⁾ beschrieben und abgebildet haben. Dabei wird das Chlorid in einem gewogenen Quarzröhrchen gesammelt, dieses in trockenem Luftstrom in sein Wägegglas eingeschlossen und darin gewogen. Es zeigte sich nun, daß das Molybdänpentachlorid gegen feuchte Luft äußerst empfindlich ist, so daß in der kurzen Zeit von einigen Sekunden zwischen dem Öffnen des Wägeglasses und dem Verbringen des mit dem Chlorid gefüllten Röhrchens in den Lösungskolben, bereits eine sichtbare Hydrolyse des Salzes eintritt, die sich an der grünen Verfärbung der Oberfläche des sonst blauschwarzen Chlorids erkennen läßt. Da eine solche sichtbare Hydrolyse mit Verlust an Halogen verbunden sein kann, erschien es erwünscht das Pentachlorid doch in evakuierten und zugeschmolzenen Glasgefäßen zur Wägung in den zur Auflösung dienenden Kolben zu bringen. Wir wählten deshalb den Weg das Salz nach mehrmaliger Sublimation im Chlorstrom in einem beiderseits mit Kapillaren versehenen Glaszylinder zu sammeln, der schließlich nach Verdrängung

¹⁾ O. HÖNIGSCHMID u. F. WITTNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **226** (1936), 289.

des Chlors durch Stickstoff evakuiert und durch Abschmelzen der Kapillaren verschlossen werden konnte.

Zur endgültigen Synthese benutzten wir die in der Fig. 1 abgebildete Apparatur. Die wesentlichen Teile derselben sind ein Hartglasrohr, das einerseits mit einem Flanschschliff, andererseits mit einem Normalschliff und zwei je etwa 3 cm langen Einschnürungen versehen ist. An den Normalschliff wird ein Röhrensystem aus Weichglas angeschlossen, bestehend aus einem dünnwandigen Glaszylinder von 12 mm lichter Weite und 6 cm Länge, der beiderseits mittels zweier Kapillaren mit den Kondensationskammern *c* und *e* verbunden ist. Das Hartglasrohr wird mittels des Flanschschliffes an die Trockenapparatur, welche Luft, Stickstoff und Chlor liefert, angeschlossen.

Zur Durchführung der Synthese wird das Molybdänmetall in einem Quarzschiffchen in den Teil *A* des Hartglasrohres gebracht und

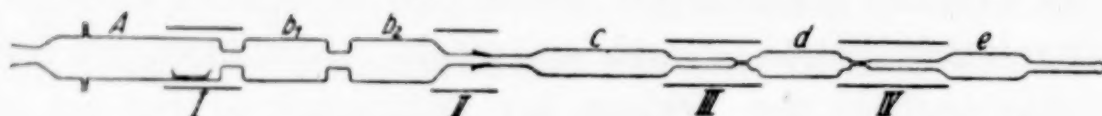


Fig. 1

dieses vorläufig ohne das Röhrensystem *c*, *d*, *e*, an den Trockenapparat angeschlossen. Der Flansch wird mit sirupöser Metaphosphorsäure geschmiert, durch Stahlfedern zusammengehalten und durch einen über seinen Rand gespannten Gummiring abgedichtet, wodurch der Zutritt von Luftfeuchtigkeit und damit eine Verflüssigung des Schmiermittels nach Möglichkeit verhütet werden sollte. An den Normalschliff wurde zunächst ein längeres Ableitungsrohr angesetzt.

Nach dem Zusammenstellen des Apparates wurde trockener Stickstoff eingeleitet und das ganze Hartglasrohr mittels darübergeschobener elektrischer Röhrenöfen auf etwa 500° erhitzt, um es völlig auszutrocknen, während ein besonderer Ofen *II* den Normalschliff während der ganzen Dauer des Versuches konstant auf einer Temperatur von 260° hielt. Nach einstündigem Ausheizen wurde unter Erniedrigung der Temperatur des Ofens *I* auf 220° der Stickstoff abgestellt und Chlor eingeleitet. Unter Entwicklung brauner Dämpfe setzt die Chlorierung ein und knapp hinter dem Ofen und der ersten Einschnürung kondensierte sich in dem Raum *b1* das Chlorid in prächtigen Kristallen. Durch entsprechendes Zurückschieben des Ofens wurde gegen Ende der Reaktion dafür Sorge getragen, daß sich in der Einschnürung selbst ein dichter Pfropfen von sublimierten Chlorid

absetzen konnte. Sobald alles Metall in das Chlorid verwandelt war, wurde dieses nach entsprechender Verschiebung des Ofens ein zweites Mal, im Chlorstrom sublimiert und in dem Teil b_2 des Hartglasrohrs kondensiert. Auch diesmal wurde in der zweiten Einschnürung ein dichter Filterpfropfen gesammelt.

Nunmehr wurde an den Normalschliff an Stelle des Ableitungsrohrs das Weichglassystem c , d , e angeschlossen und im Stickstoffstrom gut ausgeheizt. Über die Kapillaren wurden dann die Öfen *III* und *IV* geschoben und auf eine Temperatur von 260° gebracht, um daselbst eine Kondensation des Chlorids zu verhüten. Der inzwischen erkaltete Ofen *I* wurde wieder auf 180° gebracht und das Pentachlorid im Chlorstrom zum drittenmal sublimiert und in der Kammer c kondensiert, nachdem ein beträchtlicher Vorlauf in die letzte Kammer e getrieben worden war. Schließlich wurde in einer vierten Sublimation die Mittelfraktion in dem dünnwandigen Glaszylinder d gesammelt und ein Pfropf von Sublimat im Rohrteil c zurückgelassen. Nunmehr wurden alle Öfen bis auf den Ofen *II* abgestellt und eine Stunde lang trockener Stickstoff durch den Apparat geleitet, um das vorhandene Chlor möglichst zu verdrängen. Hier und während der Chlorierung selbst bewährten sich die Pfropfen, welche als Gasfilter in den Verengungen des Apparates zurückgelassen worden waren. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß das trockene Chlor bzw. der Stickstoff nach etwa 3—4stündigem Überleiten über das Pentachlorid an der Eintrittsstelle eine schwache Grünfärbung des blauschwarzen Sublimats verursacht. Offenbar handelt es sich dabei um eine Hydrolyse durch Spuren von Feuchtigkeit, die nur von dem Schmiermittel (sirupöser Metaphosphorsäure) der hinter dem Trockensystem befindlichen Hähne und Schiffe herrühren können. Zur vollständigen Absorption dieser Feuchtigkeitsspuren war die Verwendung der erwähnten Sublimatpfropfen der einfachste Weg, und es gelang so tatsächlich, ein reines Pentachlorid in dem hierzu bestimmten Glaszylinder d zu sammeln.

Nachdem im Sublimationsapparat das Chlor durch Stickstoff verdrängt war, wurde die Kapillare zwischen c und d abgeschmolzen und der Restteil des Apparates d und e sofort mit der Hochvakuumpumpe verbunden. Das im Rohr e befindliche Sublimat, das ein dichtes Gasfilter darstellte, schützte den Inhalt des Glaszylinders d gegen Zutritt feuchter Laboratoriumsluft, zumal die letzte Kapillare während der kurzen Zeit der Manipulation keine rasche Diffusion zuließ. Nach Herstellung eines vollständigen Vakuums wurde die

Kapillare zwischen *d* und *e* abgeschmolzen. Das in dem nunmehr luftleeren Zylinder befindliche Pentachlorid zeigte ein vollkommen homogenes Aussehen von blauschwarzer Farbe ohne jede Spur einer Verfärbung an den Rändern. Nur Substanzproben, deren Aussehen diesen Ansprüchen genügte, deren Darstellung also tadellos durchgeführt war, wurden analysiert. Nachdem man einige Übung erlangt hatte, bereitete die Gewinnung solcher einwandfreier Proben keine Schwierigkeiten.

Für die Herstellung des Chlorids der Bestimmungen 1—4 verwendeten wir Chlor aus einem Stahlzylinder, der notorisch auch Chloroxyde enthielt, für die Bestimmungen 5 und 6 von uns selbst aus Salzsäure und Braunstein hergestelltes Chlor und schließlich für die Analysen 7—19 ein für uns besonders durch fraktionierte Destillation gereinigtes Chlor, das wir dem Entgegenkommen des Hauptlaboratoriums der I. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen verdanken. Die Analysenwerte lassen keinerlei Gang erkennen und ihre gute Übereinstimmung spricht für die Einheitlichkeit der verschiedenen Chloridproben und somit für die Konstanz ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung. Wir glauben deshalb zu der Annahme berechtigt zu sein, ein wohldefiniertes Molybdänpentachlorid dargestellt und zur Analyse gebracht zu haben.

Wägung des Molybdänpentachlorids

Für die Ausführung der Wägungen diene uns eine Präzisionswaage von KAISER und SIEVERS mit Projektionsablesung. Ein Skalenteil der schwingenden Skala entspricht 0,01 mg. Aufeinanderfolgende Wägungen desselben Objektes differieren höchstens um 0,02 mg. Der Gewichtssatz war nach RICHARDS geeicht, die Grammstücke aus vergoldetem Messing, die Bruchgramme aus Platin. Alle Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert und dabei folgende spezifischen Gewichte der Berechnung der Vakuumkorrektur zugrunde gelegt:

Messing: 8,4; Silber: 10,49; Glas: 2,64.

Die Wägungen erfolgten, wo angängig, durch Substitution mit Gegengewichten.

Zur Ermittlung der Vakuumkorrektur der mit dem Pentachlorid gefüllten Glaszylinder wurden diese auf einer gedämpften Waage unter Wasser gewogen, an Präzisionsinstrumenten jeweils Temperatur, Druck und Luftfeuchtigkeit im Wägezimmer abgelesen und aus diesen Daten die Luftdichte berechnet.

Die Glaszylinder wurden nach dieser Wägung mit Chromschwefelsäure gereinigt, abgespült, mit nicht faserndem Tuch abgetrocknet

und über Nacht im Exsikkator neben der Waage aufbewahrt. Schließlich erfolgte ihre Wägung in Luft in üblicher Weise durch Substitution mit geeichten Gewichten.

Auflösung und Analyse des Pentachlorids

Die gewogenen Glaszylinder werden in einen starkwandigen 1 Liter fassenden Jenakolben mit eingeschliffenem und kegelförmiger Bodenfläche versehenen Stopfen gebracht, 150 cm³ Wasser, 20 cm³ destilliertes konzentriertes Ammoniak sowie 20 cm³ 3%iges Hydroperoxyd zugefügt und der Kolben verschlossen. Der Stopfen wurde noch durch Verschnürung gesichert. Nach der Abkühlung des Kolbens mit Eis wurde durch ruckartiges Schütteln der Glaszylinder zerbrochen. Der durch Hydrolyse des Chlorids entwickelte Chlorwasserstoff bildete mit Ammoniak dicke Nebel, die in kurzer Zeit verschwanden. Nach einstündigem Stehen im Kühlschrank bei 0° wurde der Kolben geöffnet, die vollkommen klare, gelblich gefärbte Lösung durch einen Platin-Neubauertiegel filtriert und die Glasscherben quantitativ im Tiegel gesammelt. Kolben und Glasscherben wurden mit salpetersäurehaltigem Wasser gründlich gewaschen. Filtrat und Waschwasser sammelten wir in dem zur Fällung bestimmten 3-Liter-Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stopfen. Der Tiegel mit den Scherben wurde viele Stunden bei 300° getrocknet und gewogen. Damit erhielten wir das Gewicht des Glaszylinders selbst und konnten jetzt das zur Analyse gelangende Pentachlorids berechnen.

Um zu prüfen, ob die Glaszylinder selbst bei der beschriebenen Behandlung mit der ammoniakalischen Lösung einen nennenswerten Gewichtsverlust erleiden, wurden mehrere gewogene leere Glaszylinder der gleichen Einwirkung ausgesetzt. Darnach verlieren dieselben bei zweistündigem Stehen in der mit Hydroperoxyd versetzten Ammoniaklösung als Mittel aus fünf Versuchen 0,02—0,03 mg. Bei mehrtägigem Stehen 0,07—0,08 mg. Da bei unseren Analysen die Glaszylinder nur etwa 1½ Stunden in der Ammoniaklösung verblieben, fällt der sich ergebende Gewichtsverlust innerhalb der Grenzen der Wägungsfehler, weshalb von der Anbringung einer Korrektur Abstand genommen werden konnte.

Die Lösung im Analysenkolben erschien durch die entstandene Peroxymolybdänsäure schwach gelb gefärbt. Da diese Gelbfärbung bei den Nephelometerproben stört, ließen wir sie vor der Fällung 2—3 Tage stehen, innerhalb welcher Zeit die Färbung vollkommen verschwand. Wenn dies erreicht war, wurden 100 cm³ konstant

siedender Salpetersäure zugefügt, worauf die Fällung mit Silber erfolgen konnte.

Nach der Feststellung des genauen Gewichtes des verwendeten Pentachlorids wurde die äquivalente Menge Silber ausgewogen. Durch Aussuchen geeigneter Silberreguli gelangten wir unschwer bis auf 0,1—0,2 mg zu der gewünschten Silbermenge. Das Silber wurde in 30 cm³ 34%iger Salpetersäure in einem mit Mehrkugellohr versehenen 1-Literkolben gelöst, die Lösung verdünnt und quantitativ zu der Chloridlösung zugefügt.

Die Koagulation des gefällten Chlorsilbers erfolgte in normaler Weise, wenn wie oben beschrieben 200 cm³ Salpetersäure zugefügt wurden, wodurch eine Fällung feinverteilten Silbermolybdats bzw. Peroxymolybdats vollkommen verhindert wurde. Das gefällte Chlorsilber setzte sich zunächst nicht sehr rasch ab. Es wurden deshalb die Kolben in den nächsten auf die Fällung folgenden Tagen wiederholt intensiv geschüttelt und zwischendurch im Kühlschrank auf 0° abgekühlt, wodurch das Absitzen des Niederschlages wesentlich beschleunigt wird. Nach etwa drei Tagen wurden der im elektrischen Kühlschrank auf 0° abgekühlten und nunmehr völlig klaren Lösung Proben für die nephelometrische Untersuchung entnommen. Der Äquivalenzpunkt ließ sich mit Hilfe von Standardlösungen, die im Liter 0,1 g Silber- bzw. die äquivalente Menge Chlorion enthielten, unschwer von beiden Seiten her feststellen. Mit 2—3 Probenahmen war gewöhnlich die Titration beendet.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate angeführt.

Die mit großen Buchstaben bezeichneten Serien bedeuten die einzelnen ausgeführten Synthesen von Pentachlorid, bei welchen je nach dem Versuchsverlauf ein oder zwei Proben abgefüllt wurden.

Als Mittel dieser 19 Analysen ergibt sich für das Atomgewicht des Molybdäns der Wert $Mo = 95,948$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,004$. Das extreme Verhältnis der angewandten Substanzmengen beträgt 1 : 7,2. Insgesamt verbrauchten 35,00508 g $MoCl_5$ zur Fällung des Chlorions 69,10501 g Ag. Daraus berechnet sich das Verhältnis $MoCl_5 : 5 Ag = 0,506549$ und das Atomgewicht $Mo = 95,948$.

Den gefundenen abgerundeten Mittelwert unserer Analysen

$$Mo = 95,95$$

der mit ASTONS auf massenspektroskopischem Wege bestimmten Atomgewicht $95,95 \pm 0,05$ vollkommen übereinstimmt, betrachten wir als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Molybdäns,

Verhältnis $\text{MoCl}_5 : 5 \text{Ag}$

Nr.	Präp.	Serie	MoCl_5 im Vakuum	Ag im Vakuum	$\text{MoCl}_5 : 5 \text{Ag}$	Atomgewicht von Mo
1	I	A, 1	3,92664	7,75178	0,506546	95,946
2	I	A, 2	1,15477	2,27969	0,506546	95,946
3	I	B, 1	1,97299	3,89488	0,506559	95,953
4	I	C, 1	1,70337	3,36269	0,506550	95,948
5	I	F, 1	0,54405	1,07400	0,506564	95,955
6	I	F, 2	1,61924	3,19664	0,506544	95,945
7	I	H, 1	0,69492	1,37182	0,506568	95,958
8	I	H, 2	3,35249	6,61842	0,506539	95,942
9	I	J, 1	1,84113	3,63462	0,506554	95,950
10	I	J, 2	2,84577	5,61795	0,506550	95,948
11	I	K, 1	1,12271	2,21639	0,506549	95,948
12	I	K, 2	1,29219	2,55093	0,506556	95,952
13	I	L, 1	1,81107	3,57528	0,506553	95,950
14	I	L, 2	1,89693	3,74477	0,506554	95,950
15	I	M, 1	1,33890	2,64321	0,506543	95,944
16	I	M, 2	3,75537	7,41382	0,506536	95,941
17	II	N, 1	0,58655	1,15788	0,506572	95,960
18	II	O, 1	1,91751	3,78537	0,506558	95,952
19	II	O, 2	1,62848	3,21487	0,506546	95,946
			35,00508	69,10501	0,506549	95,948

da wir überzeugt sind, ein Molybdänpentachlorid von streng stöchiometrischer Zusammensetzung zur einwandfreien Analyse gebracht zu haben. Die Abweichung unseres Wertes gegen den der internationalen Tabelle $\text{Mo} = 96,0$ erklärt sich aus den Mängeln der bisher angewandten Bestimmungsmethoden, auf die in der Einleitung bereits hingewiesen wurde und welche geeignet sind eine Erhöhung des gesuchten Atomgewichtes vorzutäuschen.

Zusammenfassung

1. Es wird ein Verfahren zur Darstellung und sicheren Wägung von reinem Molybdänpentachlorid beschrieben.

2. Die Analyse des Molybdänpentachlorids zwecks Bestimmung des Atomgewichtes des Molybdäns wird durch direkte nephelometrische Titration mit Silber ausgeführt und die Arbeitsbedingungen, unter welchen dies möglich ist, werden angegeben.

3. Die Bestimmung des Verhältnisses $\text{MoCl}_5 : 5 \text{Ag}$ ergab als Mittelwert das Atomgewicht $\text{Mo} = 95,95$ bezogen auf $\text{Ag} = 107,880$ und $\text{Cl} = 35,457$.

Der Münchner Universitätsgesellschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchung.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. August 1936.

Über den von Mischkristallbildung bedingten Titrierfehler bei der potentiometrischen Maßanalyse

Von H. FLOOD

Mit 3 Figuren im Text

I. Einleitung

Einer der wichtigsten Vorteile der potentiometrischen Maßanalyse ist die dadurch eröffnete Möglichkeit der gleichzeitigen Bestimmung mehrerer sich in derselben Lösung nebeneinander befindenden Ionenarten, die sich hinsichtlich Aziditäts-, Oxydations- oder Löslichkeitseigenschaften unterscheiden. Bei der fraktionierten Ausfällung von Verbindungen verschiedener Löslichkeit steht man aber häufig der Schwierigkeit gegenüber, daß die gegenseitige Trennung durch Mischkristallbildung erschwert wird, ein typisches Beispiel dieser Art hat man in dem beim Zusatz von Silberionen zu Bromid-Chloridgemischen entstehenden Niederschlag von Silberhalogen. Bei der Ausführung potentiometrischer Titrations wird bekanntlich als „Umschlagspunkt“ der Wendepunkt der Potentialkurve angenommen. Im folgenden soll auf diejenigen Faktoren, welche die Größe der Mischkristallokklusion bestimmen, sowie auf die dadurch bedingte Verschiebung des Wendepunktes der Potentialkurve näher eingegangen werden.

Eine Lösung, welche die beiden Ionen A^- und B^- enthält, soll mit X-Salz titriert werden; die beiden Verbindungen AX und BX sind schwerlöslich, AX soll dabei schwerlöslicher als BX sein, und die beiden Verbindungen sollen eine kontinuierliche Mischkristallreihe bilden. Der Fortschritt der Titration wird mittels der Potentialänderung der Lösung einer X-Elektrode gegenüber verfolgt, es soll deshalb im folgenden die Änderung des Logarithmus der X^+ -Ionenaktivität ($\ln \cdot a_{X^+}$) diskutiert werden. Es ist dann besonders zwischen zwei Möglichkeiten zu unterscheiden.

1. Das vollständige Gleichgewicht zwischen Niederschlag und Lösung stellt sich nach jedem Zusatz der Titrierflüssigkeit verhältnismäßig rasch ein. Der Niederschlag wird dann bei jeder Potential-

ablesung eine homogene Zusammensetzung besitzen, diese ändert sich aber die ganze Zeit im Verlauf der Titration, indem der Niederschlag immer an der leichter löslichen Komponente der festen Lösung (BX) reicher wird. Dieser Fall setzt also einen recht schnellen Austausch von A und B zwischen Lösung und Niederschlag voraus und wird deshalb von einer großen Oberfläche, d. h. einer großen Dispersität der Fällung begünstigt.

2. Die zweite Möglichkeit ist dann realisiert, wenn das vollständige Gleichgewicht zwischen Lösung und Niederschlag sich verhältnismäßig langsam einstellt. Jeder Zusatz der Titrierflüssigkeit wird dann eine Fällung geben, deren Zusammensetzung angenähert das Gleichgewicht mit der Lösung in dem Moment des Zusatzes entspricht. Jede Fraktion des Niederschlages wird dann eine verschiedene Zusammensetzung bekommen, die Fällung wird also inhomogen.

Auf diese beiden Fälle soll im folgenden näher eingegangen werden.

2. Vollständige Gleichgewichtseinstellung zwischen Lösung und Niederschlag

Beim Gleichgewicht zwischen der festen XA-XB-Mischphase und den A^- - und B^- -Ionen der Lösung muß folgende Beziehung zwischen den Aktivitäten der Ionen der Lösung a und den Molbrüchen der Komponenten der festen Lösung N bestehen

$$\begin{aligned} a_{X+} \cdot a_{A-} &= L_{XA} \cdot N_{XA} \cdot f_{XA} \\ a_{X+} \cdot a_{B-} &= L_{XB} \cdot N_{XB} \cdot f_{XB}, \end{aligned}$$

wobei L die Löslichkeitsprodukte der reinen Verbindungen XA und XB, und f die Aktivitätskoeffizienten der Komponenten der festen Lösung bedeuten. Sind die ursprünglichen Konzentrationen der zu titrierenden Lösung a Mol A^- und b Mol B^- , und sind nach Zusatz von $x = a + b - c$ Mol X^+ -Ionen die noch in der Lösung vorhandenen Mengen von A^- und B^- , n_1 und n_2 Mol (wobei $n_1 + n_2 = c$ ist), so wird bei vollständigem Gleichgewicht zwischen Lösung und Niederschlag gelten:

$$\left. \begin{aligned} a_{X+} \cdot \frac{n_1}{V} f_1' &= L_1 f_1 \frac{a - n_1}{a + b - c} \\ a_{X+} \cdot \frac{n_2}{V} f_2' &= L_2 f_2 \frac{b - n_2}{a + b - c} \end{aligned} \right\}, \quad (1)$$

wo f' die Aktivitätskoeffizienten der Ionen in der Lösung und V das Titrationsvolum bedeuten und die Indizes 1 und 2 anstatt A und B

geschrieben wurden. Hieraus ist n_1 und n_2 in Abhängigkeit von c (oder $a + b - c$) leicht zu erhalten. Fragt man besonders nach dem prozentischen Gehalt des Niederschlages an XB nach Zusatz einer der ursprünglichen A^- -Menge (a) äquivalenten Quantität von X^+ -Ionen, ergibt sich für diesen beim Einsetzen von $c = n_1 + n_2 = b$ die folgende Beziehung (wenn $f_1' = f_2'$ gesetzt wird):

$$F = 100 \frac{b - n_2}{a} = 100 \frac{n_1}{a} = 100 \left[\sqrt{\frac{1}{4(L-1)^2} \left(\frac{a+b}{a} \right)^2 + \frac{1}{L-1} \frac{b}{a}} - \frac{1}{2(L-1)} \frac{a+b}{a} \right],$$

wo L das Verhältnis $L_2 f_2 / L_1 f_1$ bezeichnet. In welcher Weise diese Größe mit der Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung variiert,

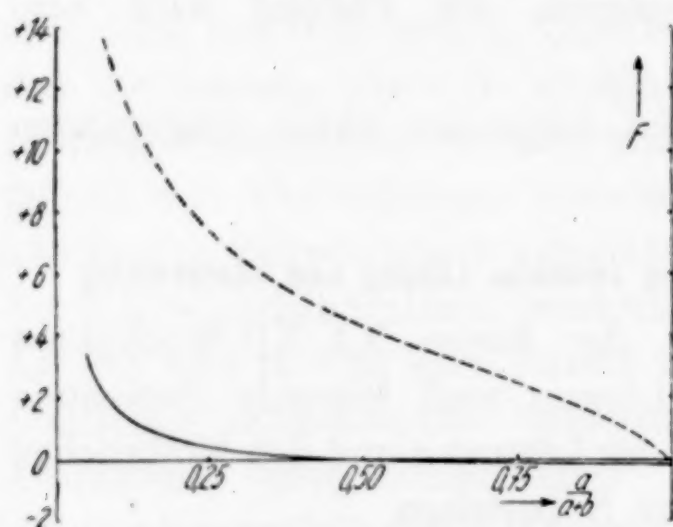


Fig. 1. Vergleich der Mischkristallokklusion mit der Verschiebung des Wendepunktes der Potentialkurve bei vollständiger Gleichgewichtseinstellung zwischen Lösung und Niederschlag

wird durch ein Zahlenbeispiel in der gestrichelten Kurve der Fig. 1 veranschaulicht, hier ist $L = 500$ willkürlich gewählt (was größenordnungsweise dem Verhältnis der Löslichkeitsprodukte von Silberchlorid zu Silberbromid entspricht). Nach rechts ist der Molbruch von A^- -Ionen vor der Titration ($a/a + b$) und nach oben F aufgetragen. Wie aus der Fig. 1 hervorgeht, macht die Mischkristallokklusion bei $a = b$ etwa 4% aus, mit abnehmendem Molenbruch der

A^- -Ionen steigt sie aber rasch an und hat bei $a/b = 1/9$ schon einen Wert von ungefähr 12% erreicht.

Wir werden jetzt den Einfluß einer Okklusion dieser Art auf die Lage des Wendepunktes der Potentialkurve untersuchen. Wird, wie vorher $f_1' = f_2'$ angenommen, so erhält man durch Elimination von n_1 und n_2 mittels der Gleichungen (1) die folgende Beziehung zwischen a_{X^+} und c :

$$a_{X^+} = \frac{V}{f'} \left[\sqrt{\frac{(c(L_1 f_1 + L_2 f_2) - a L_1 f_1 - b L_2 f_2)^2}{4c^2(a+b-c)^2} + \frac{L_1 \cdot L_2}{c(a+b-c)}} + \frac{c(L_1 f_1 + L_2 f_2) - a L_1 f_1 - b L_2 f_2}{2c(a+b-c)} \right].$$

Wenn c in der Nähe von b liegt (im Umschlagsgebiet), darf man hier mit guter Annäherung c ($a + b - c$) durch $a \cdot b$ ersetzen, da weiter die Zusammensetzung des Niederschlages sich während der Titration verhältnismäßig sehr wenig ändert, darf man auch, ohne einen merkbaren Fehler zu begehen, $d \ln f/dc$ sowie df/dc gleich 0 setzen. Dann ergibt sich für

$$\frac{d^2 \ln a_{X+}}{dc^2} = \{[c(L_1 f_1 + L_2 f_2) - a L_1 f_1 - b L_2 f_2]^2 + 4a \cdot b \cdot L_1 f_1 \cdot L_2 f_2\}^{-3/2} \cdot [c(L_1 f_1 + L_2 f_2) - a L_1 f_1 - b L_2 f_2](L_1 f_1 + L_2 f_2).$$

Dieser Ausdruck wird aber 0, wenn

$$c = \frac{a L_1 f_1 + b L_2 f_2}{L_1 f_1 + L_2 f_2} = c_w$$

ist, c_w entspricht dann dem Wendepunkt der Potentialkurve. Die relative Verschiebung (in Prozenten ausgedrückt) des Wendepunktes von dem stöchiometrischen Punkte wird dann:

$$F = 100 \frac{b - c_w}{a} = 100 \frac{\left(\frac{b}{a} - 1\right) L_1 f_1}{L_1 f_1 + L_2 f_2} \simeq 100 \left(\frac{b}{a} - 1\right) \frac{1}{L},$$

wenn L groß gegen 1 ist.

Die relative Verschiebung des Wendepunktes wird also 0, wenn $a = b$, negativ, wenn $a > b$ und positiv, wenn $a < b$ ist; bei abnehmendem Verhältnis von b/a nähert sie sich dem negativen Grenzwert $-100/L$. In der ausgezogenen Kurve der Fig. 1 sind die so berechneten Werte von F in Abhängigkeit von $a/a + b$ für das Zahlenbeispiel $L = 500$ eingezeichnet, wie ersichtlich, wird die Verschiebung erst bei kleinen Werten von $a/a + b$ merklich von 0 verschieden; der negative (fiktive) Grenzwert beträgt in unserem Beispiel $-0,2\%$. Ein Vergleich der beiden Kurven der Fig. 1 zeigt, daß die Verschiebung des Wendepunktes der Größe nach viel kleiner als die Okklusion in dem stöchiometrischen Punkte ist. Die Mischkristallbildung ist überhaupt nicht imstande, einen merklichen Titrierfehler zu erklären, wenn a und b von derselben Größenordnung sind. Wird die Lage des Wendepunktes von dem Mischkristallgleichgewicht wenig beeinflusst, so ist dies aber nicht mehr der Fall bei der Potentialkurve selbst, diese wird nämlich im Umschlagsgebiet dadurch bedeutend abgeplattet, wie in dem letzten Abschnitt (Fig. 3) näher erläutert werden soll.

3. Unvollständige Gleichgewichtseinstellung zwischen Lösung und Niederschlag

Die zweite Möglichkeit besteht darin, daß die einzelnen Fraktionen des Niederschlages verschiedene Zusammensetzungen besitzen, weil

die vollständige Gleichgewichtseinstellung zwischen Niederschlag und Lösung verhältnismäßig langsam erfolgt. Beim Zusatz von dx Mol X^+ wird dann dn_1 Mol A^- und dn_2 Mol B^- ausgefällt $dx = -dc = -(dn_1 + dn_2)$, wobei die beiden Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} a_{X^+} \cdot \frac{n_1}{V} f_1' &= L_1 f_1 \frac{dn_1}{dc} \\ a_{X^+} \cdot \frac{n_2}{V} f_2' &= L_2 f_2 \frac{dn_2}{dc} \end{aligned} \right\} \quad (2a)$$

die Zusammensetzung des Niederschlages bestimmen. Durch Elimination von n_1 und a_{X^+} entsteht die folgende Gleichung zwischen n_2 und c :

$$\frac{dc}{dn_2} - \left(\frac{c}{n_2} + \frac{1}{L} - 1 \right) L = 0. \quad (2b)$$

Werden die Abweichungen der festen Lösungen von den idealen Gesetzen auch in diesem Falle vernachlässigt ($f_1 = f_2 = 1$ gesetzt), so bekommt man aus dieser Gleichung durch Integration und Einführen der Grenzbedingung $c = a + b$, für $n = b$

$$\frac{1}{L-1} \ln \left(\frac{c}{n_2} - 1 \right) \frac{b}{a} - \ln \frac{n_2}{b} = 0 \quad (3)$$

oder

$$\frac{n_1}{a} - \left(\frac{n_2}{b} \right)^L = 0.$$

Diese Ausdrücke, die schon aus der Theorie der fraktionierten Destillation bekannt sind, haben auch bei der Mitfällung von Radium durch Bariumsulfat ihre Bestätigung gefunden¹⁾.

Wird hier $c = b$ eingesetzt, um wie vorher die relative Okklusion ($F = 100 n_1/a$) in dem stöchiometrischen Punkte zu berechnen, so ergibt sich für diese der folgende Ausdruck:

$$F - 100 \left(1 - \frac{a}{100b} F \right)^L = 0,$$

aus dem zwar F nicht direkt als Funktion von a/b berechenbar ist, wohl aber das Verhältnis von a/b in Abhängigkeit von F , was für unseren Zweck auf dasselbe herauskommt.

In der gestrichelten Kurve der Fig. 2 wird das der Fig. 1 analoge Beispiel dieser Abhängigkeit gezeigt ($L = 500$), wobei wie vorher F als Ordinate, $a/a + b$ als Abszisse benutzt wurden. Beim Vergleich der beiden Fig. 1 und 2 ergibt sich sofort, daß die Okklusion im

¹⁾ H. A. DOERNER u. WM. M. HOSKINS, Journ. Am. chem. Soc. 47 (1925), 663.

stöchiometrischen Punkte bei der unvollständigen Gleichgewichtseinstellung bedeutend geringer als bei der vollständigen Gleichgewichtseinstellung ist. Nach der Fig. 2 machen die Einschließungen von XB im letzt besprochenen Falle bei $a = b$ etwa 1%, und bei $b = 9a$ etwa 5% aus.

Es fehlt jetzt noch die Untersuchung des Einflusses einer unvollständigen Mischkristallbildung dieser Art auf die Lage des Wendepunktes der Potentialkurve. Wegen des besonderen Zusammenhanges zwischen c und n_2 (vgl. Gl. 3) kann hier n_2 nicht als eine explizite Funktion von c ausgedrückt und dadurch eliminiert werden. Es ist vielmehr notwendig, den Ausdruck $d \ln a_{X+}/dc$ als Funktion von n_2 abzuleiten, um dadurch mit Hilfe von (3) den Wendepunkt der Potentialkurve in Abhängigkeit von c zu bestimmen.

Aus Gl. 2 ergibt sich

$$\ln a_{X+} = \ln L_2 + \ln f_2 + \ln \frac{dn_2}{dc} - \ln n_2 + \ln V/f',$$

woraus

$$\frac{d^2 \ln a_{X+}}{dc^2} = \frac{d^2 \ln f_2}{dc^2} + \frac{d^2 \ln \frac{dn_2}{dc}}{dc^2} - \frac{d^2 \ln n_2}{dc^2}. \quad (4)$$

Nimmt man auch hier an, daß die Variation von f_2 und $\ln f_2$ mit c klein gegenüber derselben von n_2 und dn_2/dc ist, so bekommt man den folgenden Ausdruck für $d^2 \ln a_{X+}/dc^2$:

$$\frac{d^2 \ln a_{X+}}{dc^2} = \frac{\left(\frac{a}{b^L}\right)^2 \cdot L^4 n_2^{2L-2} - \frac{a}{b^L} L^3 n_2^{L-1} + 1}{n_2^2 \left(\frac{a}{b^L} L n_2^{L-1} + 1\right)^4},$$

wobei allerdings der Koeffizient L groß gegen 3 vorausgesetzt ist. Die rechte Seite dieser Gleichung ist hinsichtlich n_2^{L-1} quadratisch und nimmt den Wert 0 an für

$$n_2^{L-1} = \frac{b^L}{2aL} \pm \frac{b^L}{2a \cdot L} \sqrt{1 - \frac{4}{L^2}}.$$

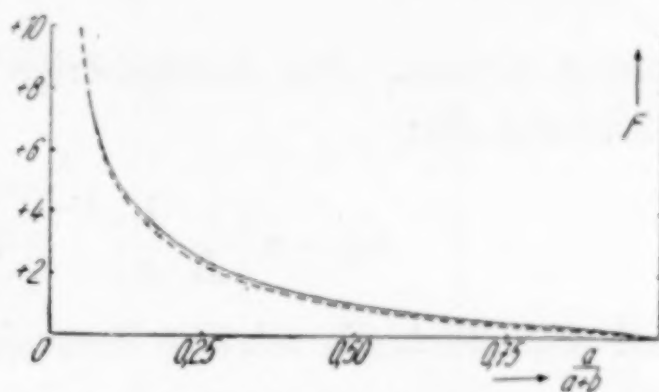


Fig. 2. Vergleich der Mischkristallokklusion mit der Verschiebung des Wendepunktes der Potentialkurve bei unvollständiger Gleichgewichtseinstellung zwischen Lösung und Niederschlag

Das Vorzeichen + vor der Wurzel entspricht dem von uns gesuchten vertikalen Wendepunkt der Potentialkurve, für Werte von L größer als 100 kann hier mit guter Annäherung

$$n_2^{L-1} \simeq \frac{b^L}{a \cdot L}$$

gesetzt werden. Der dazugehörige Wert von c , c_w ergibt sich aus Gleichung (3);

$$c_w = a \left(\frac{1}{L} \cdot \frac{b}{a} \right)^{\frac{L}{L-1}} + b \cdot \left(\frac{1}{L} \cdot \frac{b}{a} \right)^{\frac{1}{L-1}}$$

und schließlich die relative Verschiebung des Wendepunktes

$$F = 100 \frac{b - c_w}{a} = 100 \left[\frac{b}{a} \left\{ 1 - \left(\frac{1}{L} \cdot \frac{b}{a} \right)^{\frac{1}{L-1}} \right\} - \left(\frac{1}{L} \cdot \frac{b}{a} \right)^{\frac{L}{L-1}} \right] \\ \simeq 100 \frac{b}{a} \left[1 - \left(\frac{1}{L} \cdot \frac{b}{a} \right)^{1/L} - \frac{1}{L} \right].$$

Die Größe dieser Verschiebung geht aus unserem Zahlenbeispiel der Fig. 2 hervor ($L = 500$), die ausgezogene Kurve zeigt die Variation von F mit $a/a + b$. Wie ersichtlich, steht man der vielleicht etwas überraschenden Tatsache gegenüber, daß, obwohl die Okklusion an sich bedeutend geringer ist als im Falle der vollständigen Gleichgewichtseinstellung, die Verschiebung des Wendepunktes bedeutend größer ist. Bemerkenswert ist weiter, daß die prozentische Verschiebung der Größe nach sehr nahe der prozentischen Okklusion im stöchiometrischen Punkte entspricht.

Interessant ist auch der Einfluß der Mischkristallbildung auf der Lage der Potentialkurve im Umschlagsgebiet. In der Fig. 3 sind die Potentialkurven für $L = 500$ und $a = b$ abgebildet, und zwar zeigt I das Aussehen der Kurve, wenn überhaupt keine Mischkristallbildung stattfindet, die Kurven II und III dagegen die Lage beim unvollständigen und vollständigen Mischkristallgleichgewicht. (In der Figur ist $L_2 = 10^{-10}$ und folglich $L_1 = 2 \cdot 10^{-13}$ gewählt, was den ungefähren Werten für Silberchlorid und Silberbromid entspricht.) Die Kurve III zeigt in ihrem Verlauf die größte Abweichung von der Kurve bei fehlender Mischkristallbildung, in ihrem Wendepunkt aber die kleinste Verschiebung von dem stöchiometrischen Punkte ($= 0$ für $a = b$).

Zum Schluß soll kurz erwähnt werden, welche Bedeutung den Abweichungen der festen Lösungen von den idealen Gesetzen bei-

zulegen ist. Beim Fall des vollständigen Mischkristallgleichgewichts ist es leicht einzusehen, daß eine derartige Korrektur gar keine Rolle spielen kann, da die Zusammensetzung der festen Lösung sich im ganzen Umschlagsgebiet nur um Prozente ändert; hier sind somit f_1 und f_2 als wahre Konstanten anzusehen.

Beim Fall des unvollständigen Mischkristallgleichgewichts sind die Verhältnisse nicht so durchsichtig, man kann es jedoch wahrscheinlich machen, daß eine stetige Änderung von f mit der Zusammensetzung des Bodenkörpers einen Wendepunkt der Funktion $f_2 = \varphi(c)$ in unmittelbarer Nähe des schon gefundenen zur Folge haben wird. Nehmen wir z. B. die Gültigkeit der Gleichungen der „regelmäßig konzentrierten Mischungen“ nach J. HILDEBRAND¹⁾ für die festen Lösungen an, so darf man nach diesen

$$\ln f_2 = \beta \cdot N_1^2 = \beta (1 - N_2)^2 = \beta \left(1 - \frac{d n_2}{d c}\right)^2$$

schreiben, wo β eine Konstante ist. Hieraus ergibt sich in erster Annäherung für das Glied

$$\frac{d^2 \ln f_2}{d c^2} = \frac{2\beta \left(\frac{a}{b^L}\right)^2 L^4 n_2^{2L-4} \left(2 - \frac{a}{b^L} L n_2^{L-1}\right)}{\left(\frac{a}{b^L} n_2^{L-1} + 1\right)^4}.$$

Dieser Ausdruck wird 0, wenn

$$n_2^{L-1} = \frac{2b^L}{a \cdot L},$$

also in der Tat recht nahe dem schon berechneten Wendepunkt

$$\left(n_2^{L-1} = \frac{b^L}{a \cdot L}\right).$$

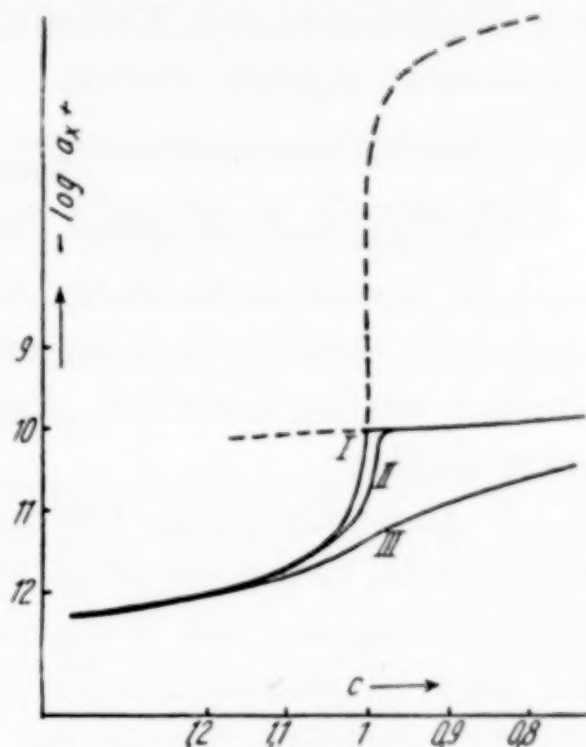


Fig. 3. Die Potentialkurven, I wenn keine Mischkristallbildung stattfindet, II bei unvollständiger Einstellung des Mischkristallgleichgewichtes, III bei vollständiger Einstellung des Mischkristallgleichgewichtes

¹⁾ J. H. HILDEBRAND, Journ. Am. chem. Soc. 51 (1929), 66.

Somit ist es wahrscheinlich gemacht, daß das erste Glied der Gleichung (4) auch in diesem Falle wenig ins Gewicht fällt.

In einer folgenden Mitteilung sollen die obigen Ableitungen an den Ergebnissen der Titrations von Bromid-Cloridgemischen mit Silbernitrat geprüft werden.

Zusammenfassung

Die Lage der Potentialkurve sowie die Verschiebung des Wendepunktes derselben im Falle der Mischkristallbildung zwischen Verbindungen verschiedener Löslichkeit bei potentiometrischer Fällungstitation werden diskutiert. Dabei ist zwischen zwei Möglichkeiten zu unterscheiden:

1. Das vollständige Gleichgewicht zwischen Lösung und Niederschlag stellt sich rasch nach jedem Zusatz der Titrierflüssigkeit ein. Die Verschiebung des Wendepunktes dem stöchiometrischen Punkte der schwerlöslichsten Verbindung gegenüber ergibt sich angenähert aus der einfachen Formel (in relativen Prozents ausgedrückt):

$$F = 100 \left(\frac{b}{a} - 1 \right) \frac{1}{L},$$

wobei b/a das Verhältnis der Konzentrationen der beiden fällbaren Ionenarten, L das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte (für Abweichungen der festen Lösungen von den idealen Gesetzen korrigiert) der beiden Komponenten der festen Lösungen bedeuten.

2. Das vollständige Gleichgewicht stellt sich nach jedem Zusatz der Titrierflüssigkeit nicht ein. Jede Fraktion des Niederschlages bekommt dann eine verschiedene Zusammensetzung, die Fällung wird also inhomogen. Die relative Verschiebung des Wendepunktes ergibt sich dann aus der Formel

$$F = 100 \frac{b}{a} \left\{ 1 - \left(\frac{1}{L} \frac{b}{a} \right)^{1/L} - \frac{1}{L} \right\}.$$

Ein Vergleich der Verschiebung des Wendepunktes mit der Okklusion in dem stöchiometrischen Punkte zeigt im Falle 1 einen recht großen Unterschied, im Falle 2 aber eine bemerkenswerte Übereinstimmung.

Trondheim (Norwegen), *Institutt for uorganisk kjemi, Norges Tekniske Høiskole.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1936.

Über den Titrierfehler bei potentiometrisch-maßanalytischer Bestimmung von Bromid und Chlorid in Gemischen

Von H. FLOOD und B. BRUUN

Mit 3 Figuren im Text

I. Einleitung

Werden einem Gemisch von Bromid- und Chloridsalz Silberionen zugefügt, so entsteht ein Niederschlag aus Halogensilber, in welchen sowohl Brom wie Chlor eingehen. F. W. KÜSTER¹⁾ hat gezeigt, daß es sich dabei um ein Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem Niederschlag handelt. Wenn eine reine Chloridlösung zuerst mit Silbersalz gefällt und dann nachträglich Bromidsalz zugesetzt wird, so entsteht ein Niederschlag, dessen Zusammensetzung gleich der des Niederschlages ist, der nach Fällung mit reiner Bromidlösung und nachträglichem Zusatz von Chloridsalz erhalten wird. Es findet also mit beträchtlicher Geschwindigkeit ein Austausch von Halogen zwischen Lösung und Niederschlag statt, bis das Gleichgewicht erreicht ist. KÜSTER nahm an, daß Silberbromid mit Silberchlorid feste Lösungen (isomorphe Mischungen) bildet, und diese Annahme wurde durch die bald darauf ausgeführte Untersuchung seines Mitarbeiters A. THIEL^{2) 3)} über die Potentiale von Silberelektroden in Lösungen gemischter Halogenide gestützt, die Potentiale ändern sich nämlich kontinuierlich mit der Zusammensetzung der Niederschläge.

Halogenbestimmungen durch potentiometrische Titration in Bromid-Chloridgemischen mit Silbernitrat sind zuerst von K. BEHREND⁴⁾ ausgeführt und später von J. PINKHOF⁵⁾, E. MÜLLER und C. LIEBICH⁶⁾ und schließlich von W. CLARK⁷⁾. J. PINKHOF versuchte

¹⁾ F. W. KÜSTER, Z. anorg. Chem. **19** (1899), 8.

²⁾ F. W. KÜSTER u. A. THIEL, Z. anorg. Chem. **23** (1900), 25.

³⁾ A. THIEL, Z. anorg. Chem. **24** (1900), 1.

⁴⁾ K. BEHREND, Z. phys. Chem. **11** (1893), 466.

⁵⁾ J. PINKHOFF, Dissertation, Amsterdam 1919.

⁶⁾ C. LIEBICH, Dissertation, Dresden 1920; ERICH MÜLLER, Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse. Dresden u. Leipzig, Th. Steinkopff. 4. Aufl. (1926).

⁷⁾ W. CLARK, Journ. Am. chem. Soc. **48** (1926), 749.

durch Verhinderung der Mitfällung von Chlorid die Bestimmung des Bromids zu ermöglichen, was ihm angeblich durch Zufügen von Ammoniumkarbonat bis zu einer Konzentration von 0,5 n glückte, dabei muß aber am Resultat eine Korrektur betreffend die Löslichkeit des Silberbromids angebracht werden. Die Untersuchungen von E. MÜLLER und C. LIEBICH erbrachten das wichtige Ergebnis, daß der Titrierfehler durch Zusatz von Elektrolyten, wie Bariumnitrat oder Kalialaun, weitgehend heruntergedrückt wird. Während eine Lösung gleicher Bromid- und Chloridkonzentrationen bei Titration mit Silbernitrat einen um 8% zu hohen Wert für Brom (und entsprechend zu niedrigen für Chlor) ergab, wurde der Fehler durch Zusatz von Bariumnitrat auf etwa 1% reduziert. LIEBICH vermutet, daß der Titrierfehler auf die Bildung fester Lösungen (nach F. W. KÜSTER und A. THIEL) zurückzuführen ist, und schließt daraus weiter, daß der Zusatz von Bariumnitrat die Bildung dieser festen Lösungen einschränkt oder verhindert, wie man sich aber das Zustandekommen dieser Einschränkung vorstellen soll, wurde nicht näher auseinandergesetzt. Die Stichhaltigkeit dieser Auffassung wurde von W. CLARK in Zweifel gezogen, der die Titrationsmöglichkeit der Bromid-Chloridmischungen mit Rücksicht auf die Analyse photographischer Emulsionen untersuchte. Betreffs der Größe des Titrierfehlers in Abhängigkeit der Zusammensetzung der zu titrierenden Lösung konnte er die Angaben von LIEBICH bestätigen; er vermutet, daß der Fehler nicht einer Bildung fester Lösungen, sondern einem Adsorptionseffekt zuzuschreiben ist. Es kann sich aber dabei, seiner Meinung nach, nicht bloß um eine Adsorption von Anionen am Niederschlag handeln, möglicherweise aber von kolloidalem Silberhalogen. Der Zusatz von Elektrolyten wie Bariumnitrat wirkt dann in dem Sinne, daß die Bildung des kolloidalen Silberhalogens verhindert und dadurch die Adsorption herabgesetzt wird. Die Anwesenheit von Bariumnitrat ist deshalb nach CLARK auch bei der Bestimmung der einzelnen Halogene zu empfehlen.

Die vorliegende Untersuchung soll diese Fragen klären. Im Anschluß an die vorangehende Mitteilung werden die bei einer Bildung fester Lösungen rechnerisch ermittelten Titrierfehler mit den experimentell gefundenen verglichen. Notwendig für die Ermittlung des Titrierfehlers ist aber die Kenntnis der Abweichungen der festen Silberbromid-Silberchloridlösungen von den idealen Gesetzen; auf diese wird deshalb zuerst eingegangen.

2. Das heterogene Gleichgewicht zwischen Silberbromid-Silberchlorid-Mischkristallen und wäßrigen Bromid-Chloridlösungen

Wenn eine wäßrige Lösung von Bromid- und Chloridsalz sich im Gleichgewicht mit einer festen Silberbromid-Silberchloridphase befindet, müssen die folgenden Beziehungen bestehen:

$$\begin{aligned} a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Br}^-} &= L_{\text{AgBr}} \cdot N_{\text{AgBr}} \cdot f_{\text{AgBr}}, \\ a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} &= L_{\text{AgCl}} \cdot N_{\text{AgCl}} \cdot f_{\text{AgCl}} \end{aligned} \quad (1)$$

wobei a die Aktivitäten der respektiven Ionen in der Lösung, L die Löslichkeitsprodukte, N die Molenbrüche der Komponenten der festen Lösung und f die Aktivitätskoeffizienten derselben bedeuten. Durch Elimination von a_{Ag^+} entsteht:

$$\frac{a_{\text{Br}^-}/a_{\text{Cl}^-}}{N_{\text{AgBr}}/N_{\text{AgCl}}} = \frac{L_{\text{AgBr}} \cdot f_{\text{AgBr}}}{L_{\text{AgCl}} \cdot f_{\text{AgCl}}} = \frac{1}{L}. \quad (2)$$

Von F. W. KÜSTER ist die Größe $\frac{c_{\text{Br}^-}/c_{\text{Cl}^-}}{N_{\text{AgBr}}/N_{\text{AgCl}}}$ in Abhängigkeit der Zusammensetzung der festen Lösung bei 19° C festgelegt worden, diese kann aber der linken Seite der Gleichung (2) mit guter Annäherung gleichgesetzt werden, da die KÜSTER'sche Meßreihe in Lösungen konstanter Ionenstärke (1 Mol) durchgeführt worden ist. Die experimentellen Beobachtungen zeigen, daß L sich zwischen 200 und 600 ändert, wenn N_{AgCl} der festen Mischphase von 0—1 wächst. Wenn dagegen die idealen Gesetze für das System gültig sind, so muß L unabhängig von N_{AgCl} gleich $L_{\text{AgCl}}/L_{\text{AgBr}} \simeq 400$ sein.

Es ist jetzt naheliegend zu prüfen, ob die Abhängigkeit der Aktivitäten der Komponenten der festen Lösungen von der Zusammensetzung durch die Gleichungen der „regelmäßig konzentrierten Mischungen“ nach J. HILDEBRAND¹⁾ ausgedrückt werden können, deren Anwendbarkeit auf Mischkristalle nach den Ableitungen von W. HEITLER und K. F. HERZFELD²⁾ plausibel erscheint. Für den vorliegenden Fall ist dann zu setzen:

$$\begin{aligned} \log f_{\text{AgBr}} &= \beta \cdot N_{\text{AgCl}}^2 \\ \log f_{\text{AgCl}} &= \beta \cdot N_{\text{AgBr}}^2, \end{aligned} \quad (3)$$

wo β eine Konstante ist.

Durch Substitution von $N_{\text{AgCl}} = 1 - N_{\text{AgBr}}$ entsteht:

$$\log \frac{f_{\text{AgCl}}}{f_{\text{AgBr}}} = \beta (2 N_{\text{AgBr}} - 1). \quad (3b)$$

¹⁾ J. HILDEBRAND, Journ. Am. chem. Soc. 51 (1929), 66.

²⁾ W. HEITLER, Ann. Phys. (4), 80 (1926), 629; K. F. HERZFELD u. W. HEITLER, Z. Elektrochem. 31 (1925), 536.

Wenn die Gleichung (3b) für die festen Silberbromid-Silberchloridlösungen gültig ist, muß der Logarithmus der rechten Seite von Gleichung (2) eine lineare Funktion von N_{AgBr} sein. In der Fig. 1 sind die Meßergebnisse von KÜSTER wiedergegeben, wobei die Ordinaten $\log L$, die Abszissen N_{AgBr} bzw. $(2N_{\text{AgBr}} - 1)$ sind. Wie aus der Figur ersichtlich, ist die obige Annahme weitgehend erfüllt, die

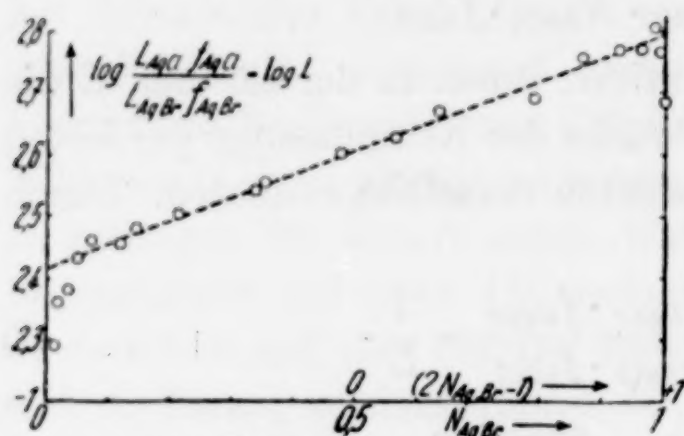
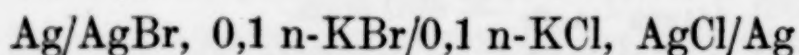


Fig. 1. Die Variation von $\log L$ mit der Zusammensetzung der festen Silberbromid-Silberchloridlösung

Abweichungen bei sehr hohen und sehr niedrigen Werten von N_{AgBr} bedeuten nicht viel, da in diesem Bereiche die experimentelle Unsicherheit groß ist (worauf KÜSTER selbst aufmerksam machte). Die gestrichelte Gerade entspricht einem Wert von $\beta = 0,19$.

Für $N_{\text{AgBr}} = N_{\text{AgCl}} = 0,5$, wobei nach (3) $f_{\text{AgBr}} = f_{\text{AgCl}}$ ist, findet man einen Wert von

$L_{\text{AgCl}}/L_{\text{AgBr}} = 400$; dieser Wert ist aber etwas höher als der mittels elektromotorischer Messungen ermittelte. Über das Löslichkeitsprodukt von Silberbromid sowie dessen Temperaturabhängigkeit liegen aber bisher nur spärliche Daten vor. Zur Orientierung referieren wir einige eigene Messungen der elektromotorischen Kraft der Kette

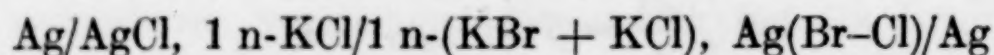


bei verschiedenen Temperaturen. Die gemessenen elektromotorischen Kräfte (ΔE) sowie die daraus berechneten Verhältnisse der Löslichkeitsprodukte der beiden Silberhalogenide sind in der Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

$t^\circ \text{C}$	$\Delta E \text{ v}$	$L_{\text{AgCl}}/L_{\text{AgBr}}$	$t^\circ \text{C}$	$\Delta E \text{ v}$	$L_{\text{AgCl}}/L_{\text{AgBr}}$
20	0,150	360	60	0,142	141
40	0,146	220	80	0,138 ₅	95

Eine zweite Probe der Anwendbarkeit der Gleichung (3) wird durch die Messungen von A. THIEL ermöglicht, aus denen die elektromotorische Kraft der Kette (bei 25°)



entnommen werden kann. Mittels (1) kann aber diese Größe auf folgende Weise geschrieben werden:

$$\Delta E = R T / F \ln [f_{\text{AgCl}}(1 - N_{\text{AgBr}}) + L_{\text{AgBr}}/L_{\text{AgCl}} f_{\text{AgBr}} N_{\text{AgBr}}]. \quad (4)$$

Führt man hier die nach (3) ermittelten Werte für f_{AgCl} und f_{AgBr} in Abhängigkeit von N_{AgBr} ein, so ergibt sich eine Änderung der elektromotorischen Kraft der Kette mit der Zusammensetzung der festen Lösung, die durch die ausgezogene Kurve der Fig. 2 graphisch wiedergegeben ist. Die gestrichelte Kurve der Figur zeigt die unter Voraussetzung der Gültigkeit der idealen Gesetze berechnete elektromotorische Kraft der Kette, daneben sind durch Kreise die experimentellen Beobachtungen von A. THIEL eingezeichnet. Wie aus der Figur ersichtlich, werden auch hier die experimentell gefundenen Abweichungen von den idealen Gesetzen weitgehend durch die Beziehungen der „regelmäßig konzentrierten“ Mischungen erklärt. Da der Faktor β umgekehrt proportional der absoluten Temperatur ist, wird eine Temperaturkorrektur desselben beim Übergang von 19–25° belanglos, auch die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeitsprodukte ist für den Vergleich mit den experimentellen Werten ohne Bedeutung, da das zweite Glied des logarithmischen Faktors der Gleichung (4) im Bereiche N_{AgBr} gleich 0–0,9 sehr wenig ins Gewicht fällt. Auf die thermischen Eigenschaften der festen Silberbromid–Silberchloridlösungen hoffen wir bei einer späteren Gelegenheit zurückzukommen; für eine Diskussion des Titrierfehlers genügt schon die Kenntnis der Aktivitäten in Abhängigkeit der Zusammensetzung bei Zimmertemperatur.

Um die Verhältnisse bei der Titration näher zu prüfen, haben wir die KÜSTER'sche Meßserie in verdünnteren Lösungen wiederholt. In 0,1 n-Salzlösungen stellte sich dabei eine Zusammensetzung des Bodenkörpers in Abhängigkeit der Lösung heraus, die sich innerhalb des Meßfehlers mit den KÜSTER'schen Angaben in bester Übereinstimmung zeigte. Eine besondere Serie in 0,1 n-Lösungen, die mit 5% Bariumnitrat versetzt waren, zeigte auch nur unbedeutende Abweichungen den KÜSTER'schen Angaben gegenüber. Der Zusatz von Bariumnitrat ist somit ohne beachtenswerten Einfluß auf das Gleichgewicht zwischen Silberbromid–Silberchloridmischkristallen und wäßrigen Bromid–Chloridlösungen.

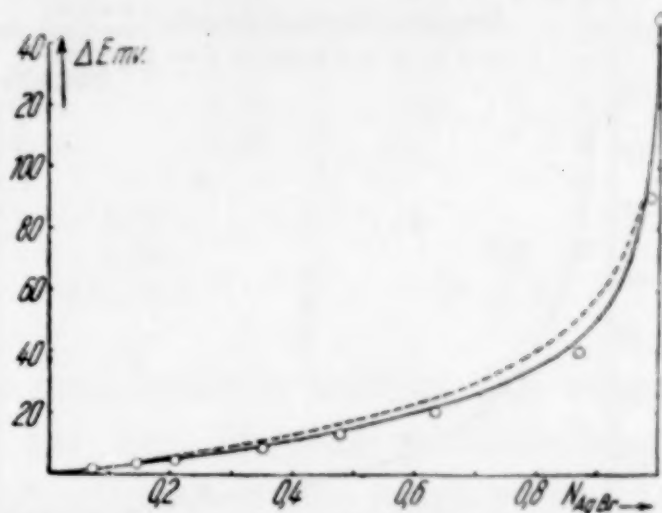


Fig. 2. Die Änderung des Potential einer Silberelektrode mit dem Brominhalt des festen Silberhalogens

3. Experimentelles über den Titrierfehler bei argentometrischer Titration von Brom und Chlor

Quantitative Angaben über den Titrierfehler bei der potentiometrischen Titration der Bromid-Chloridgemische sowie mit wie ohne zugesetztes Bariumnitrat sind in der schon zitierten Monographie von

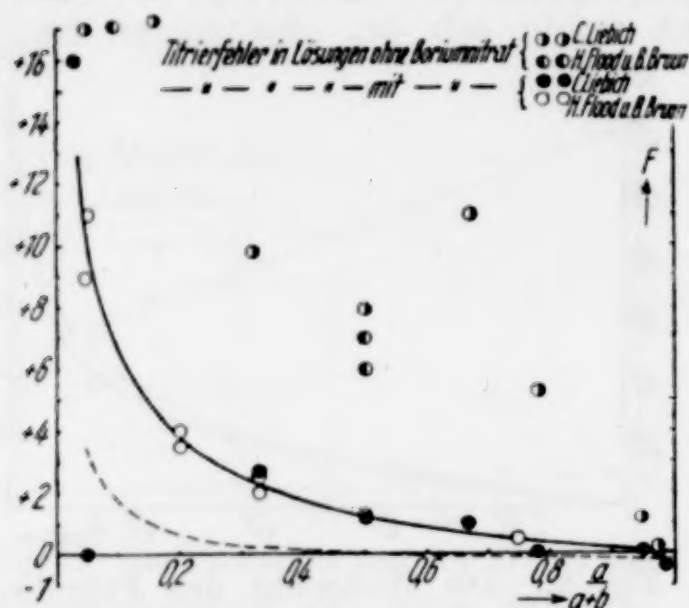


Fig. 3. Vergleich der experimentell gefundenen Titrierfehler der Bromid-Chloridgemische mit den mittels der Formeln (I) und (II) berechneten Werten

der Bromidbestimmung als Funktion des Molenbruches von Bromid der zu titrierenden Lösung eingezeichnet worden sind. Wir haben deshalb die älteren Angaben durch eigene Messungen ergänzt, dabei wurde dieselbe Menge einer chlorfreien Kaliumbromidlösung mit verschiedenen Mengen von bromfreiem Kaliumchlorid versetzt und mit Silbernitrat titriert. [In dieser Verbindung ist wichtig zu bemerken, daß Kaliumbromidpräparate bis 1% Kaliumchlorid enthalten. Ein chlorfreies Präparat stellt man sich am einfachsten über Kaliumbromat dar¹⁾]. Als Endpunkt der Titration wurde, wie üblich, der Wendepunkt der Potentialkurve benutzt. Die Potentiale wurden durch Kompensation mittels eines Potentiometers abgelesen, dessen Galvanometer eine Ablesungsgenauigkeit von 0,1 mV erlaubte. Die Ergebnisse der Titrierungen sind in der Tabelle 2 angeführt; wie aus ihr hervorgeht, ist der Titrierfehler in den bariumnitrathaltigen Lösungen recht gut reproduzierbar und zeigt auch eine stetige, gesetzmäßige Steigerung mit abnehmendem Molenbruche von Bromid in dem zu titrierenden Halogengemisch. In der Fig. 3 sind die in der Tabelle enthaltenen Resultate graphisch wiedergegeben, wie ersichtlich, schließen unsere Fehlerbestimmungen sich der Mehrzahl der

E. MÜLLER, nach der Experimentalarbeit von C. LIEBICH, angeführt; diese zeigen eine bedeutende Steigerung des Fehlers mit abnehmendem Molenbruch von Bromid der zu titrierenden Lösung. Aus den Angaben von LIEBICH lassen sich jedoch wegen der Streuung seiner Fehlerwerte keine sicheren Schlüsse über die gesetzmäßige Änderung des Fehlers mit der Zusammensetzung ziehen, wie aus der Fig. 3 hervorgeht, wo die von LIEBICH gefundenen relativen Fehler bei

¹⁾ I. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse. Berlin. J. Springer (1928), S. 211.

Tabelle 2

Lösung	ml n/10-AgNO ₃		% Fehler bei Bromid	
50 ml 7% Bariumnitrat + 4 ml n/10-Kaliumbromid + 0 ml n/10-Kaliumchlorid	4,00			
1 ml „	4,02	4,02	0,5	0,5
4 ml „	4,05	4,05	1,25	1,25
8 ml „	4,08	4,10	2,0	2,5
16 ml „	4,14	4,16	3,5	4,0
76 ml „	4,45	4,35	11	9
4 ml n/10-Kaliumbromid + 0 ml n/10-Kaliumchlorid	4,00			
4 ml „	4,28		7,0	
36 ml	4,6—4,7		17 ± 2	

LIEBICH'schen recht gut an. Sonst muß bemerkt werden, daß wegen der kleinen Potentialänderungen bei der Titration chloridreicher Lösungen ein empfindliches Galvanometer sowie eine frisch gereinigte Elektrode unbedingt erforderlich sind, wichtig ist auch eine intensive Rührung der Lösung im Umschlagsgebiet.

4. Theoretisches über den Titrierfehler bei der argentometrischen Titration von Bromid und Chlorid

Unter Berücksichtigung der Abweichungen der festen Silberbromid-Silberchloridlösungen von den idealen Gesetzen ist man imstande, sowohl die durch Mischkristallbildung vom Niederschlage eingeschlossene Chloridmenge als auch die dadurch bedingte Verschiebung des Titrierendpunktes rechnerisch zu ermitteln. Da das Verhältnis von Bromid zu Chlorid der Lösung sich während der Titration ändert, muß sich auch die Zusammensetzung des Bodenkörpers im Gleichgewicht mit der Lösung ändern.

Die einfachste Möglichkeit liegt dann vor, wenn der Niederschlag während der Titration seine Zusammensetzung so schnell ändert, daß das vollständige Gleichgewicht zwischen Lösung und Niederschlag sich sofort herstellt, dieser Fall ist dann realisierbar, wenn ein recht schneller Austausch von Halogen zwischen Lösung und Fällung stattfindet. Wie in der vorangehenden Mitteilung gezeigt worden ist, ist die prozentuale Verschiebung des Wendepunktes der Potentialkurve dem stöchiometrischen Punkte gegenüber durch den einfachen Ausdruck:

$$F = 100 \left(\frac{b}{a} - 1 \right) \frac{L_{\text{AgBr}} \cdot f_{\text{AgBr}}}{L_{\text{AgCl}} \cdot f_{\text{AgCl}}}$$

gegeben, wobei a den Bromid-, b den Chloridgehalt der zu titrierenden Lösung bezeichnen. Hieraus berechnen sich die durch die gestrichelte

Kurve der Fig. 3 wiedergegebenen Titrierfehler in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der zu titrierenden Lösung. Hierbei ist $L_{\text{AgBr}} \cdot f_{\text{AgBr}} / L_{\text{AgCl}} \cdot f_{\text{AgCl}} = 1/500$ für die ganze Kurve gesetzt worden, da eine genauere Berechnung in diesem Zusammenhang keinen Sinn hat. Wie die Figur zeigt, vermag die vollständige Mischkristallgleichgewichtseinstellung die experimentell gefundenen Titrierfehler weder in bariumnitrathaltigen noch in bariumnitratfreien Lösungen zu erklären.

Die andere Möglichkeit war dadurch charakterisiert, daß sich das Gleichgewicht zwischen Lösung und Niederschlag verhältnismäßig langsam einstellt, wodurch die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen der Fällung eine verschiedene wird. In diesem Falle berechnet sich die Verschiebung des Wendepunktes der Potentialkurve angenähert durch den folgenden Ausdruck:

$$F = 100 \frac{b}{a} \left[1 - \left(\frac{b}{La} \right)^{1/L} - \frac{1}{L} \right]. \quad (\text{II})$$

Die mittels (II) berechneten Werte von F in Abhängigkeit von b/a sind in der ausgezogenen Kurve der Fig. 3 eingezeichnet, dabei ist hier für die ganze Kurve $L = L_{\text{AgCl}} f_{\text{AgCl}} / L_{\text{AgBr}} f_{\text{AgBr}} = 400$ gesetzt. [Der Wahl dieses Wertes liegt eine Betrachtung des Zusammenhanges zwischen n_2 und c^1) zugrunde. Im Wendepunkt der Potentialkurve ist nämlich dn_2/dc etwa 0,5, daher ergibt sich aus der Fig. 1 der obige Wert für L . Der Unterschied zwischen $L = 500$ und 400 macht übrigens in F nicht sehr viel aus, bei $a = b$ findet man z. B. 1,04 anstatt 1,23.] Wie die Fig. 3 zeigt, ist die ausgezogene Kurve tatsächlich imstande, die experimentell gefundenen Titrierfehler sehr gut wiederzugeben, es dürfte deshalb als sicher angesehen werden, daß die physikalischen Voraussetzungen der Formel II bei diesen Titrationen wirklich erfüllt sind. Die Formel versagt, wenn b/a von derselben Größe wie L wird, dies bedeutet ja, daß nicht mehr überwiegend Brom, sondern Chlor zuerst bei der Titration zur Ausscheidung kommt.

Da die Titration der Gemische bei genauer Ausführung eine recht befriedigende Reproduzierbarkeit zeigt, sind die nach Formel II ermittelten Korrekturen auch von praktisch-analytischem Interesse. In der Tabelle 4 sind die Korrekturen in Abhängigkeit vom Molenbruch des Bromids der zu titrierenden Lösung angegeben, die erste Spalte enthält den Molenbruch des Bromids, die zweite den Bromidfehler, die dritte den Chloridfehler, daneben stehen die am Titrierresultat anzubringenden Korrekturfaktoren.

¹⁾ Vgl. Gl. (2b) der vorangehenden Mitteilung.

Tabelle 4

Molfraktion von Bromid der zu titrierenden Lösung	Korrekturen für			
	Bromid		Chlorid	
	Fehler in ‰	Faktor	Fehler in ‰	Faktor
0,05	+ 9,5	0,913	÷ 0,5	1,005
0,1	+ 6,4	0,940	÷ 0,7	1,007
0,2	+ 3,6	0,965	÷ 0,9	1,009
0,3	+ 2,4	0,977	÷ 1,0	1,010
0,4	+ 1,7	0,983	÷ 1,1	1,011
0,5	+ 1,2	0,988	÷ 1,2	1,012
0,6	+ 0,9	0,990	÷ 1,3	1,013
0,7	+ 0,6	0,994	÷ 1,4	1,014
0,8	+ 0,4	0,996	÷ 1,6	1,016
0,9	+ 0,2	0,998	÷ 1,8	1,018
0,95	+ 0,1	0,999	÷ 2,0	1,020

Hieraus erklärt sich eine Tatsache, auf die schon W. CLARK aufmerksam machte, daß, obwohl kleine Mengen von Bromid neben Chlorid schwierig bestimmbar sind, kleine Chloridmengen neben Bromid sich sehr gut bestimmen lassen, der relative Chloridfehler erreicht nämlich erst einen Wert von 2‰, wenn $a/b > 20$ wird, während der relative Bromidfehler diesen Wert schon bei $b/a > 2$ überschreitet.

Andererseits nimmt der relative Chloridfehler langsamer als der Bromidfehler mit wachsendem b bzw. a gegen 0 ab. Es ist deshalb für genauere Chloridbestimmungen notwendig, auch für chloridreiche Gemische eine Korrektur anzubringen, wie aus der Tabelle hervorgeht.

Die primäre Wirkung von zugesetzten Elektrolyten wie Bariumnitrat und Kalialaun besteht zweifellos in einem Ausflocken des kolloid gebildeten Halogensilbers. Sind diese Elektrolyte nicht in der Lösung vorhanden, so bildet sich bei dem Zufließen des Silbernitrats eine milchige, kolloidale Suspension, die erst, wenn die Silberionen gegenüber den Halogenionen im Überschuß vorhanden sind, zur Fällung gebracht wird. In Anwesenheit von mäßigen Elektrolytmengen flockt dagegen das Silberhalogen schon während der Titration aus, weshalb die Lösung die ganze Zeit klar und durchsichtig erscheint. Der ausgeflockte Niederschlag ist natürlich schwieriger imstande, sich ins Gleichgewicht mit den Ionen der Lösung zu setzen, es wird somit verständlich, daß die der Gleichung (II) zugrunde liegenden Voraussetzungen in diesen Lösungen so gut erfüllt sind.

Die koagulierende Wirkung der zugesetzten Elektrolyten scheint in erster Linie ein Effekt der Kationen zu sein. Das geht auch aus den folgenden einfachen Versuchen hervor: In einem Reagenzrohr

wurde einem Gemisch von Bromid und Chloridlösung eine dem Bromidinhalt äquivalente Menge von Silbernitrat zugefügt, die dabei entstandene milchige Suspension wurde mit Salzlösungen verschiedener Art versetzt und eine kurze Zeit geschüttelt. Die für das Ausflocken nötigen Salzkonzentrationen sind in der Tabelle 5 angeführt.

Tabelle 5

Elektrolyt	Kolloidale Suspension	Konzentration der Elektrolyten, welche ausflocken
KNO_3	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$

Um den kolloidalen Zustand des Silberhalogens aufzuheben, muß eine gewisse Konzentrationsgrenze der zugesetzten Elektrolyten überschritten werden, und diese liegt um so niedriger, je größer die Ladung der Kationen ist. Daß der Titrierfehler in erster Reihe von jener Grenzkonzentration bedingt ist, geht aus den folgenden Titrationen hervor, die mit Lösungen gleicher Mengen Bromid und Chlorid angestellt wurden ($a = b$).

Tabelle 6

	Zusatz	Konzentration	Fehler (bei Bromid) in %
1	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$4 \cdot 10^{-5}$	+ 6
2	„	$4 \cdot 10^{-4}$	+ 1
3	$\text{Th}(\text{SO}_4)_2$	$2 \cdot 10^{-6}$	+ 6
4	„	$2 \cdot 10^{-5}$	+ 1

Der Unterschied des Verhaltens der beiden Lösungspaare ist schon während der Titration deutlich zu erkennen. Die Grenzkonzentration ist natürlich von mehreren Faktoren, z. B. Halogenkonzentration und Rührgeschwindigkeit, abhängig. Bei Anwendung von Alaun oder Thoriumsulfat ist eine bedeutend geringere Konzentration als bei Bariumnitrat erforderlich, bei der analytischen Anwendung dürfte jedoch letzteres wegen der Reinheit der Präparate vorgezogen werden. Es empfiehlt sich, eine verhältnismäßig hohe Konzentration des Elektrolytzusatzes anzuwenden, um die Fällung der Kolloide möglichst früh während der Titration einzuleiten.

Während der Titrierfehler bei Anwesenheit von Elektrolyten, wie oben gezeigt, weitgehend quantitativ erklärt werden kann, ist dies mit dem weit größeren Fehler ohne zugesetzten Elektrolyten vorläufig nicht der Fall. Die vollständige Mischkristallbildung, die nach

LIEBICH für diesen Effekt verantwortlich sein soll, kann, wie die Fig. 3 zeigt, zumindestens nicht allein die große Verschiebung des Wendepunktes der Potentialkurve erklären. Da der Fehler mit dem kolloidalen Zustand des Silberhalogens verknüpft ist, scheint es glaubwürdig, daß es sich dabei um Adsorptionseffekte handelt. In diese Richtung deutet auch die Tatsache, daß der Titrierfehler bei den bariumnitratfreien Lösungen auch größere Schwankungen als bei den bariumnitrathaltigen zeigt, hier kann event. die Partikelgröße des Kolloids als eine neue Variable sich geltend machen. Dabei erhebt sich aber die interessante Frage, inwieweit die Zusammensetzung des kolloiddispersen Halogensilbers dem vollständigen Mischkristallgleichgewicht entspricht, ob auch hier die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen eine verschiedene ist. Zur Beantwortung dieser Frage wurden folgende Versuche angestellt:

Zwei Halogensilberpräparate wurden in der Weise hergestellt, daß 10^{-4} Mol Silbernitrat langsam unter guter Rührung in eine 10^{-4} Mol Bromid und 10^{-4} Mol Chlorid enthaltende Lösung gegossen wurde. Die erste Lösung war dabei zuerst mit Bariumnitrat versetzt, weshalb hier das Halogensilber schon während des Zugießens in Flocken zur Ausscheidung kam (Präparat I). Die andere Lösung wurde dagegen erst nach beendetem Silbernitratzusatz mit Bariumnitrat in derselben Menge wie bei der ersten Lösung versetzt; hierbei trat ein sofortiges Flocken des kolloid gebildeten Halogensilbers ein (Präparat II). Die beiden Niederschläge wurden filtriert, gewaschen und röntgenographisch durch DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen untersucht. Die viel schärferen Linien des zweiten Präparats deuten darauf, daß dieses eine homogenere Zusammensetzung besitzt als das Präparat I. Daraus folgt, daß die kolloidale Suspension von Silberhalogen im vollständigen Mischkristallgleichgewicht mit den Ionen der Lösung steht. Schwierig ist es natürlich, unter diesen Umständen die Titriereffekte der vollständigen Mischkristallbildung unabhängig von Adsorptionseffekten zu beobachten; die einzige Möglichkeit hierfür scheint uns der Übergang zu größeren Verdünnungen zu sein.

Zusammenfassung

1. Es wird gezeigt, daß die festen Silberbromid-Silberchloridlösungen, die beim Zusatz von Silbernitrat zu Bromid-Chloridgemischen entstehen, sich weitgehend als „regelmäßig konzentrierte Lösungen“ nach J. HILDEBRAND verhalten.

2. Orientierende Messungen über die Änderung des Verhältnisses der Löslichkeitsprodukte von Silberchlorid zu Silberbromid mit der Temperatur wurden mitgeteilt.

3. Eigene, sowie von anderen Verfassern experimentell gefundene Titrierfehler bei argentometrischen Bromid-Chloridbestimmungen zeigen, daß der Fehler nach Zusatz von Bariumnitrat sehr gut durch die Formel

$$F = 100 \frac{b}{a} \left\{ 1 - \left(\frac{1}{L} \frac{b}{a} \right)^{1/L} - \frac{1}{L} \right\}$$

wiedergegeben wird, wo b/a das Verhältnis von Chlorid zu Bromid der zu titrierenden Lösung, $L = 400$, das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte von Chlor- zu Bromsilber sind.

4. Der Titrierfehler in Lösungen ohne Bariumnitrat ist durch Mischkristallbildung allein nicht zu erklären, es müssen dabei auch Adsorptionseffekte mitwirken, wie schon von W. CLARK vermutet wurde.

5. Es wird experimentell belegt, daß der Einfluß der zugesetzten Elektrolyten in einem Ausflocken des kolloidalen Halogensilbers besteht.

6. Die röntgenographische Untersuchung der unter verschiedenen Bedingungen ausgeflockten Niederschläge deutet darauf, daß das kolloidale Halogensilber im vollständigen Mischkristallgleichgewicht mit der Lösung steht.

Trondheim (Norwegen), *Institutt for uorganisk kjemi, Norges Tekniske Høiskole.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1936.